Über die Veresterung einiger Alkohole mit p-Nitrobenzoylchlorid in Äther.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von

Willi Schmidt

aus Liegnitz in Schlesien.

Druck der Buchdruckerei Eugen Göbel in Tübingen
1928

Von der Fakultät angenommen
am 5. August 1927.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer im Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn

Professor Dr. J. Meisenheimer

für das mir jederzeit erwiesene Wohlwollen und die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Theoretischer Teil.

Auf der Suche nach einem zuverlässigen Trennungsverfahren von Benzylalkohol und Phenyl-äthyl-carbinol hatten J. Meisenheimer und seine Mitarbeiter[1]) die Beobachtung gemacht, daß Benzylalkohol mit p-Nitrobenzoylchlorid in ätherischer Lösung glatt den Ester bildete, während das sekundäre Carbinol nur 20 bis 30 % seines p-Nitrobenzoats lieferte. Der Rest des Alkohols wurde in 1-Phenyl-1-chlor-propan übergeführt. Verwandte man als Lösungsmittel Äther, der 1 % Chlorwasserstoff gelöst enthielt, so wurde beim sekundären Alkohol die Esterbildung noch mehr zugunsten des Chlorides zurückgedrängt[2]). Unter diesen Bedingungen gelang es, noch 10 % Benzylalkohol neben 90 % Phenyl-äthyl-carbinol nachzuweisen.

Die Versuche, die beiden Alkohole mit p-Nitrobenzoylchlorid in Äther in ihre Ester überzuführen, wurden von uns weiter fortgesetzt in dem Bestreben, die Maximalausbeuten an Ester zu bestimmen. Es zeigte sich jedoch bald, daß beim sekundären Alkohol dieses Maximum (20—30 %) bei der Temperatur des siedenden Äthers nur in Tagen, ja Wochen zu erreichen war. So gingen wir dazu über, das Reaktionsgemisch in Bomben einzuschließen und die Bomben im siedenden Wasserbad zu erhitzen, um die Reaktionsgeschwindigkeit hinaufzusetzen. Der Benzylalkohol ergab nach dreitägiger Veresterungsdauer zu 95 % den Ester, während vom p-Nitrobenzoesäureester des Phenyl-äthyl-carbinols unter diesen Umständen nur etwa 2 % gefunden werden konnten. Sonach war fast der gesamte sekundäre Alkohol in das Chlorid übergeführt worden.

Da wir von dem Gedanken ausgegangen waren, daß das 1-Phenyl-1-chlor-propan (RCl) aus dem Alkohol (ROH) durch direkte Umsetzung mit dem Säurechlorid (ClS)

$$\text{(VI)}\quad \text{ROH} + \text{ClS} = \text{RCl} + \text{HOS}$$

entstünde, mußte diese geringe Ausbeute an Ester in den Bomben

[1]) A. **442**, 185 (1925).
[2]) A. **446**, 81 (1926).

überraschen. Eine Erklärung glaubten wir gefunden zu haben, wenn das Chlorid seine Entstehung der bei

$$(II)\quad ROH + HCl = RCl + H_2O$$

der Esterbildung entstandenen Salzsäure verdankte. Das bei dieser Reaktion gebildete Wasser lieferte sicher durch Umsetzung mit dem Säurechlorid sehr rasch wieder

$$(IV)\quad ClS + H_2O = HCl + HOS$$

Salzsäure nach. So ergab sich die Möglichkeit, daß der Alkohol mit dem Chlorwasserstoff, der im Rohr ja nicht entweichen konnte, unter Chloridbildung reagierte, ehe nennenswerte Esterbildung stattgefunden hatte. — War die Bildung des Chlorids durch die Salzsäure bedingt und nicht durch direkte Umsetzung des Säurechlorides mit dem Alkohol, dann mußten in indifferenten Lösungsmitteln mit geringem Lösungsvermögen für Salzsäure die Ausbeuten an Ester sehr viel größer werden. In der Tat stieg in Tetrachlorkohlenstoff, der den gewünschten Anforderungen entsprach, die Ausbeute an p-Nitrobenzoat des Phenyl-äthyl-carbinols auf 80 %. — Gleichzeitig untersuchten wir das Lösungsvermögen des Äthers für Chlorwasserstoff und erhielten bei Zimmertemperatur eine etwa 4 n. Lösung an Salzsäuregas.

In absoluten Äther bezw. Tetrachlorkohlenstoff wurde mit konzentrierter Schwefelsäure gut getrockneter Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Den Äther oder Tetrachlorkohlenstoff schützten wir dabei durch eine Schwefelsäurevorlage gegen Luftfeuchtigkeit. 5 ccm der gesättigten Lösung pipettierten wir in einen Scheidetrichter und schüttelten sie mit 100 ccm eiskaltem Wasser. Darauf wurde die Salzsäure mit Natronlauge titriert. Der bei Zimmertemperatur gesättigte Äther war etwa 4 n. an Chlorwasserstoff, der Tetrachlorkohlenstoff $^1/_{10}$ n. Wurde der mit Salzsäuregas gesättigte Tetrachlorkohlenstoff 5 Minuten zum Sieden erhitzt, so ließ sich kein Chlorwasserstoff mehr nachweisen.

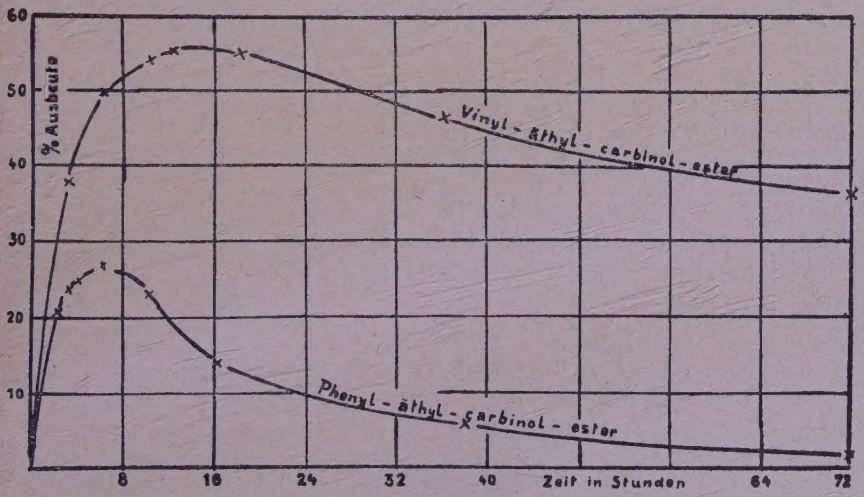
Nun hatten wir in den Bomben nur 2 % p-Nitrobenzoat vom Äthyl-phenyl-carbinol erhalten können. Daraus berechnete sich auf Grund des oben angenommenen Reaktionsverlaufes (II und IV), daß die Lösung von Chlorwasserstoff in Äther in dem Einschmelzrohr etwa 0,02 n. sein mußte. Bei dem beträchtlichen Lösungsvermögen des Äthers für Salzsäuregas war aber anzunehmen, daß auch bei tagelangem Erhitzen des Äthers am Rückflußkühler die Konzentration des Chlorwasserstoffs nicht unter die für die Bomben errechnete sinken würde, so daß auch die Veresterungen am Rückflußkühler anstatt 25 % nur 2 % Ausbeute an Ester hätten geben sollen. Demnach mußten unsere reaktionskinetischen Betrachtungen noch mit einem Fehler behaftet sein, und die Vermutung lag nahe, daß der Ester in den Bomben wohl gebildet, aber

größtenteils von der Salzsäure binnen drei Tagen wieder gespalten worden sei. Spaltungsversuche des Esters des Phenyl-äthyl-carbinols mit trockener ätherischer Salzsäure zeigten das erwartete Ergebnis.

4,278 g (0,015 Mol) Ester des Phenyl-äthyl-carbinols wurden mit 10 ccm 2 n. ätherischer Salzsäure in einer Bombe 3 Tage im siedenden Wasserbad erhitzt. Den Bombeninhalt spülten wir mit 90 ccm absolutem Äther in einen Scheidetrichter und schüttelten dreimal mit je 50 ccm $^1/_1$ n. Sodalösung aus. Aus der Sodalösung ließen sich durch Ansäuern mit Salzsäure 2,407 g p-Nitrobenzoesäure gewinnen. (Theorie 2,506 g).

Die ätherische Lösung wurde mit Pottasche getrocknet und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Unter 12 mm Druck ging bei 78° (Ölbad 115°) 1,84 g leichtflüssiges, farbloses Öl über, 1-Phenyl-1-chlor-propan. Im Vakuumkölbchen blieb eine geringe Menge Rückstand, der aus Alkohol umgelöst 0,030 g Ester — 0,7 % der angewandten Menge — ergab.

Es gelang, für die Veresterung des Phenyl-äthyl-carbinols folgende Kurve aufzunehmen. Die Ausbeuten an Ester sind auf der Ordinate in Prozent, die Zeit in Stunden auf der Abszisse aufgetragen.



Um die Genauigkeit unserer Arbeitsmethoden zu prüfen, haben wir die bei der Reaktion entstandene p-Nitrobenzoesäure und das noch vorhandene p-Nitrobenzoylchlorid als p-Nitrobenzoesäure zurückgewonnen und daraus berechnet, wieviel Ester vorhanden sein sollte. Wir fanden eine Verlustspanne von 4—7 %. Daß diese Ungenauigkeit hauptsächlich in der Bestimmung der p-Nitrobenzoe-

säure ihren Grund hat, ergibt sich aus dem glatten Verlauf der Kurve, wie auch aus Versuchen, bei denen wir verschiedene Estermengen unserer Aufarbeitungsmethode unterwarfen. Wir konnten 93—95 % des angewandten Esters zurückgewinnen, d. h. auf unsere Ausbeuten an Ester umgerechnet, daß wir 1—2 % weniger Ester fanden, als wirklich vorhanden war.

Auch über das Zustandekommen der Kurve läßt sich einiges sagen. Wir können uns folgendes Schema aller möglichen Reaktionsgleichungen zusammenstellen, wobei ROH den Alkohol, ClS das Säurechlorid bezeichnen sollen.

$$
\begin{array}{lll}
\text{I} & \text{ROH} + \text{ClS} & \longrightarrow \text{ROS} + \text{HCl} \\
\text{II} & \text{ROH} + \text{HCl} & \rightleftarrows \text{RCl} + \text{H}_2\text{O} \\
\text{III} & \text{ROS} + \text{HCl} & \longrightarrow \text{RCl} + \text{HOS} \\
\text{IV} & \text{ClS} + \text{H}_2\text{O} & \longrightarrow \text{HCl} + \text{HOS} \\
\text{V} & \text{ROH} + \text{HOS} & \rightleftarrows \text{H}_2\text{O} + \text{ROS} \\
\text{VI} & \text{ROH} + \text{ClS} & \longrightarrow \text{RCl} + \text{HOS}
\end{array}
$$

Daß Reaktion I praktisch nicht umkehrbar ist, ergibt sich aus unseren Versuchen über die Spaltbarkeit des Esters mit ätherischer Salzsäure. Der Angriff findet immer an der C-O Bindung des Carbinolkohlenstoffatoms statt. Wir konnten nur p-Nitrobenzoesäure und 1-Phenyl-1-chlor-propan isolieren, wie es Reaktion III angibt. Die Spaltung des Esters mit ätherischer Salzsäure verläuft nahezu quantitativ, so daß auch Reaktion III als einseitig verlaufende Reaktion angesehen werden kann. Gegen eine nennenswerte Umsetzung im Sinne der Gleichung VI sprechen unsere Versuche in Tetrachlorkohlenstoff, so daß nur die Reaktionen I—V in Betracht zu ziehen sind.

Die Geschwindigkeiten der Reaktionen von links nach rechts mögen sein:

$$
\begin{array}{ll}
\text{I} & v_1 = K_1 \cdot x_1 \cdot x_2 \\
\text{II} & v_2 = K_2 \cdot x_1 \cdot x_4 - K'_2 \cdot x_5 \cdot x_6 \\
\text{III} & v_3 = K_3 \cdot x_3 \cdot x_4 \\
\text{IV} & v_4 = K_4 \cdot x_2 \cdot x_6 \\
\text{V} & v_5 = K_5 \cdot x_1 \cdot x_7 - K'_5 \cdot x_3 \cdot x_6,
\end{array}
\qquad \text{(A)}
$$

wobei wir die Konzentrationen der einzelnen Komponenten zur Zeit t setzen wollen:

	t = 0	t = t	t = 72 Std.
ROH	100	x_1	0
ClS	200	x_2	vorhanden
ROS	0	x_3	vorhanden

HCl	0	x_4	vorhanden
RCl	0	x_5	vorhanden
H_2O	0	x_6	0
HOS	0	x_7	vorhanden

Die Konzentrationsänderungen nach der Zeit lassen sich durch folgendes Differentialgleichungssystem ausdrücken:

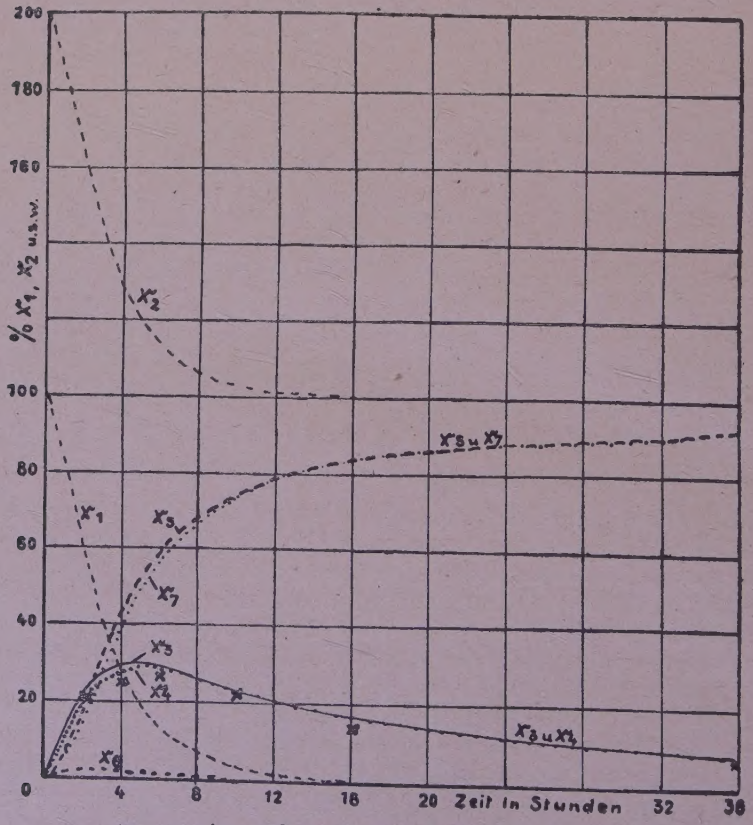
$$\begin{aligned}
\frac{dx_1}{dt} &= -v_1 - v_2 - v_5 \\
\frac{dx_2}{dt} &= -v_1 - v_4 \\
\frac{dx_3}{dt} &= +v_1 - v_3 + v_5 \\
\frac{dx_4}{dt} &= +v_1 - v_2 - v_3 + v_4 \qquad \text{(B)} \\
\frac{dx_5}{dt} &= +v_2 + v_3 \\
\frac{dx_6}{dt} &= +v_2 - v_4 + v_5 \\
\frac{dx_7}{dt} &= +v_3 + v_4 - v_5
\end{aligned}$$

Zu Beginn unserer Reaktion spielt sicher nur die bimolekulare Reaktion I eine Rolle. Daher läßt sich aus dem Beginn unserer Esterkurve K_1 nach der Gleichung für eine bimolekulare Reaktion, $K = \frac{1}{(a-b)\,t} \cdot \ln \frac{(a-x)b}{(b-x)a}$ (wobei a und b die ursprünglichen Konzentrationen von Säurechlorid und Alkohol, x die nach der Zeit t umgesetzte Menge bedeuten), zu etwa 8.10^{-4} berechnen. — Nach ungefähr 72 Stunden wird x_1 infolge des Überschusses an Säurechlorid praktisch $\sim O$ geworden sein. Damit ist aber auch $x_6 \sim O$, da anzunehmen ist, daß Reaktion IV sehr schnell verläuft. Setzen wir im Gleichungssystem (A) x_1 und $x_6 \sim O$, so sehen wir, daß nur noch Reaktion III bimolekular verläuft. Weil Reaktion IV alle von Reaktion II verbrauchte Salzsäure regeneriert hat, muß überdies $x_3 = x_4$ sein. Unter dieser Annahme berechnet sich K_3 aus dem Ende der Esterkurve (t = 60—70 Stunden) zu etwa 3.10^{-3}. Nehmen wir für die nicht bestimmten Konstanten der Größenordnung nach

als wahrscheinliche Werte an: $K_2 = 1.10^{-2}$, $K'_2 = 5.10^{-3}$, $K_4 = 3.10^{-2}$, $K_5 = K'_5 = 1.10^{-4}$, so lassen sich nach der Methode des Polygonzuges die einzelnen Reaktionskurven berechnen:

Zur Zeit $t = O$ kennen wir die Stoffmengen. Wir berechnen aus A. mit Hilfe der oben berechneten bzw. geschätzten Konstanten die einzelnen Geschwindigkeiten und aus (B): $\frac{\triangle x_1}{\triangle t}, \frac{\triangle x_2}{\triangle t} \ldots$, indem wir annehmen, die Reaktionen verliefen eine kleine Zeitspanne lang immer gleichmäßig. Je kleiner wir $\triangle t$ wählen, um so genauer werden unsere Kurven. — Zunächst erhalten wir die Stoffmengen nach Verlauf der ersten Zeitspanne, indem wir zu den Ausgangsstoffmengen die Differentiale hinzuzählen, bzw. abziehen. Daraus

Darstellung des Reaktionsverlaufes.

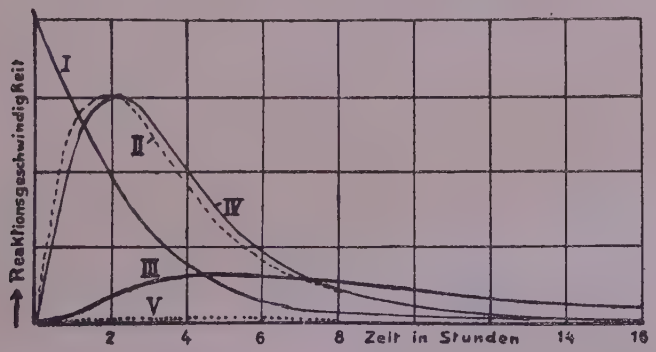


× experimentell bestimmte Ausbeuten an Ester.

berechnen wir wieder die Geschwindigkeiten, bilden die Differentiale und zählen sie zu den zuletzt vorhanden gewesenen Konzentrationen hinzu, usw. Die erhaltenen Kurven — die Zeit ist in Stunden, die Stoffmengen sind in Prozenten angegeben — geben ein anschauliches Bild des Reaktionsverlaufes. Auch ist die Übereinstimmung zwischen den berechneten und den experimentell bestimmten Ausbeuten an Ester recht gut. Dies rührt, wie eine Durchrechnung mit anderen Konstanten zeigt, daher, daß wir K'_2, K_4, K_5 und K'_5 in weiten Grenzen verändern können, ehe sich die Kurve für ROS wesentlich ändert. K_2 wurde so gewählt, daß eine gute Übereinstimmung der berechneten mit der experimentell bestimmten Kurve für den Ester erzielt wurde.

Die graphische Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen zeigt, wie zuerst Reaktion I die allein maßgebende ist. Sehr schnell machen sich dann die Reaktionen II und

Darstellung der Reaktionsgeschwindigkeiten.



IV bemerkbar, erreichen einen Höhepunkt, und ihre Bedeutung nimmt rasch wieder ab. Die beharrlichste und nach längerer Zeit allein vorherrschende Reaktion III verschwindet zunächst gegenüber I, II und IV. Reaktion V ist völlig unbedeutend. — In der graphischen Darstellung sind die Geschwindigkeiten auf der Ordinate, die Zeiten auf der Abszisse aufgetragen.

Auf Grund der Kenntnis des Reaktionsverlaufs bei der Veresterung des Phenyl-äthyl-carbinols war die Methode für den Nachweis von wenig Benzylalkohol neben diesem Alkohol gegeben. 1,4% (0,028 g) Benzylalkohol ließen sich als Ester der p-Nitrobenzoesäure neben 98,6% sekundärem Alkohol direkt nachweisen, wenn man das Reaktionsgemisch drei bis vier Tage in der Bombe im siedenden Wasserbad erhitzte.

0,092 g Benzylalkohol, 2,042 g Äthyl-phenyl-carbinol und 5,565 g p-Nitrobenzoylchlorid in 10 ccm Äther wurden in der Bombe 4 Tage im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Aufarbeitung geschah nach der im experimentellen Teil bei den Veresterungen beschriebenen Weise. Aus absolutem Alkohol kristallisierte allein der Ester des Benzylalkohols, der nach nochmaligem Umlösen rein war; er schmolz bei 84°.

In einem zweiten Versuch konnten 0,028 g Benzylalkohol neben 2,042 g Äthyl-phenyl-carbinol ebenfalls einwandfrei durch den Ester des Benzylalkohols nachgewiesen werden.

Ohne Zweifel ließe sich durch Anwendung von Äther, der eine geringe Menge Salzsäuregas gelöst enthielte, die Empfindlichkeit des Trennungsverfahrens noch weiter steigern. Der Ester des Benzylalkohols wird nämlich durch Salzsäure nur äußerst langsam in p-Nitrobenzoesäure und Benzylchlorid gespalten.

3,858 g (0,015 Mol) Benzylester mit 10 ccm $^3/_2$ n. ätherischer Salzsäure, wie oben (S. 7) gespalten, ergaben 0,025 g p-Nitrobenzoesäure, entsprechend 1% gespaltenem Ester.

Ein zweiter Versuch mit Zusatz von vier Tropfen Wasser zeigte, daß bei Gegenwart von Wasser der Ester fast völlig verseift wurde.

Wenn man das Gemisch von Phenyl-äthyl-carbinol und Benzylalkohol verestert, so entsteht aus dem sekundären Alkohol infolge der Chloridbildung Wasser. Dieses beeinträchtigt die Ausbeuten an p-Nitrobenzoat des Benzylalkohols nicht, wie der folgende Versuch zeigt: Wurden nämlich 3,858 g Benzylester, 2,784 g p-Nitrobenzoylchlorid, 10 ccm $^3/_2$ n. ätherische Salzsäure und zwei Tropfen Wasser im Rohre eingeschlossen und drei Tage im siedenden Wasserbade erhitzt, so ließen sich 3,647 g = 95% des Esters zurückgewinnen. Bei der Vakuumdestillation ging ein Tropfen Flüssigkeit über, der stark nach Benzylchlorid roch.

War jedoch auf 1 Mol p-Nitrobenzoat des Benzylalkohols noch 1 Mol Ester des Phenyl-äthyl-carbinols vorhanden, so gelang die Trennung beider Ester — trotz sehr verschiedener Löslichkeit — durch Umkristallisieren nicht. Wir erhielten eine Molekülverbindung, die in reinem Zustande in schönen dicktafeligen Rhomben kristallisierte, und deren Schmelzpunkt (61°) nur 1° höher lag als der des p-Nitrobenzoesäureesters des Phenyl-äthyl-carbinols. Es ist verständlich, daß diese Verbindung für den Ester des sekundären Alkohols gehalten wurde, und dies erklärt, warum sich nie weniger als 10% Benzylalkohol im Gemisch mit Phenyl-äthyl-carbinol nachweisen ließen.

Darstellung der Molekülverbindung der p-Nitrobenzoate des Äthyl-phenyl-carbinols und des Benzylalkohols.

Die Ester der beiden Alkohole löst man in molekularen Mengen in absolutem Alkohol. Es kristallisiert die Molekülverbindung in schönen Rhomboedern, die leicht gelb gefärbt sind. Der Schmelzpunkt — 61° — und eine Mischprobe mit der Verbindung, die bei den Veresterungen eines mit Benzylalkohol verunreinigten Äthyl-phenyl-carbinols erhalten wurde, erwiesen die Identität.

Unterkühlt man eine Lösung der Molekülverbindung in gewöhnlichem Alkohol sehr rasch, so fällt u. U. ein Kristallbrei aus. Wird dieser sofort

abgesaugt, so schmilzt er nach dem Abpressen auf Ton zwischen 62—75°. Durch wiederholtes Umlösen läßt sich etwas Benzylester der p-Nitrobenzoesäure rein erhalten (F. P. 84°).

Es lag nahe, für den Reaktionsverlauf bei der Veresterung des Phenyl-äthyl-carbinols die Phenylgruppe im Sinne der verschiedenen Affinitätsbeanspruchung organischer Radikale verantwortlich zu machen. Dann mußte Vinyl-äthyl-carbinol bei der Umsetzung mit p-Nitrobenzoylchlorid eine ähnliche Kurve geben. Wir vermuteten zunächst, der Einfluß der Vinylgruppe würde die Ausbeuten an Ester noch stärker herabdrücken als derjenige der Phenylgruppe. Es zeigte sich jedoch das Gegenteil. (Siehe Kurve beim Phenyl-äthyl-carbinol.) Sehr deutlich ist die geringe Spaltung des Esters durch die Salzsäure an dem allmählichen Abfall der Kurve nach Überschreitung des Maximums zu erkennen. Auch das Chlorid des Phenyl-äthyl-carbinols bildet sich beim Einleiten von Salzsäure in den Alkohol schneller als dasjenige des Vinyl-äthyl-carbinols.

Darstellung des Chlorides vom Vinyl-äthyl-carbinol.

In 2 g Vinyl-äthyl-carbinol wurde bei 0° mittels einer Kapillare trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Nach 25 Minuten betrug die Gewichtszunahme 0,85 g, das heißt, es war gerade 1 Mol Salzsäure von 1 Mol Alkohol absorbiert worden. Der Alkohol hatte sich schwach gelb gefärbt, und es hatten sich etliche weiße Flöckchen abgeschieden. Das Röhrchen, in dem die Salzsäure eingeleitet worden war, wurde gut verschlossen und bei Zimmertemperatur beiseite gestellt. Nach 20 Minuten hatten sich unter deutlicher Erwärmung zwei Schichten gebildet. Die obere war farblos und wuchs im Laufe der Zeit, die untere — kleiner werdende — war gelb. Beim Öffnen des Gefäßes war Unterdruck vorhanden. Nach etwa einer Stunde schien die Reaktion zu Ende zu sein, und über Nacht entfärbte sich auch die untere, wässerige Schicht. Mittels einer Kapillarpipette wurden 0,2782 g des Chlorides herauspipettiert. Sie entfärbten 3,16 ccm einer Lösung von Brom in Chloroform, während sie der Theorie nach 3,36 ccm dieser Lösung entfärben sollten. Eine Chlorbestimmung des Rohproduktes ergab:

0,1513 g Sbst.: 0,1953 g AgCl (nach Carius)

C_5H_9Cl (104,5) Ber.: Cl 33,92

Gef.: Cl 31,93.

Wurde das Röhrchen nach dem Einleiten der Salzsäure auf 0° gehalten, so trat Schichtenbildung erst nach vier Stunden ein und war nach acht Stunden noch nicht beendet. Es wurde dann Chlorcalcium zugegeben und das Einleiten von Salzsäure noch zwei Stunden fortgesetzt, ohne daß eine Gewichtszunahme bemerkbar gewesen wäre.

Leitete man in Phenyl-äthyl-carbinol unter den gleichen Bedingungen wie beim Vinyl-äthyl-carbinol Salzsäure ein, so schied sich bereits während des Einleitens eine beträchtliche Menge Wasser am Boden des Absorptionsröhrchens ab. Nach vierstündigem Stehen bei 0° schien die Reaktion beendet zu sein.

Jedoch bestätigte sich unsere Vermutung nicht, daß die hohen Esterausbeuten beim Vinyl-äthyl-carbinol vielleicht allein durch diese beiden Faktoren bedingt seien. Auch die in der ersten halben

Stunde gebildeten Estermengen zeigen, daß die Veresterungsgeschwindigkeit des Vinyl-äthyl-carbinols größer ist als diejenige des Phenyl-äthyl-carbinols. Damit stimmen auch die Dissoziationskonstanten von Vinylessigsäure ($3{,}8.10^{-5}$) und Phenylessigsäure ($5{,}3.10^{-5}$) [3]) überein, während die von J. v. Braun [4]) gefundene Tatsache — auf die noch zurückzukommen sein wird —, daß die Haftfestigkeit des Benzyls am Stickstoff größer ist als die des Allyls, unseren Ergebnissen zu widersprechen scheint. Auch N. Menschutkin [5]) fand — in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen — die Geschwindigkeit der Esterbildung von Allylalkohol mit Essigsäureanhydrid größer als die von Benzylalkohol.

Die von uns weiterhin untersuchten Alkohole bestätigten die Tatsache, daß die Esterausbeuten um so geringer sind, je mehr das Carbinolkohlenstoffatom beansprucht ist. In folgender Tabelle sind die Maximalausbeuten an p-Nitrobenzoat bei den von uns untersuchten Alkoholen zusammengestellt. Unter a) ist angegeben, wieviel Prozent des Alkohols als Ester nachgewiesen werden konnten, unter b) ist aus der zurückgewonnenen p-Nitrobenzoesäure berechnet, wieviel verestert sein sollte; t gibt die dazu nötige Zeit in Stunden an.

	a) %	b) %	t Stunden
Benzylalkohol	91	96,4	6—24
Allylalkohol	97	—	15
Methyl-äthyl-carbinol	99	—	72
Vinyl-äthyl-carbinol	55	—	12—18
Phenyl-äthyl-carbinol	27	33,5	6
Diphenyl-carbinol	—	10—11	1—12
Vinyl-phenyl-carbinol	—	14 [6])	5
Äthyl-styryl-carbinol	—	11	3
Trimethyl-carbinol	5	8	1—3

[3]) Die Dissoziationskonstanten von Benzoesäure ($6{,}6.10^{-5}$) und Acrylsäure ($5{,}6.10^{-5}$) sprechen ebenfalls für die von uns gefundene Affinitätsbeanspruchung für den Phenyl- und Vinylrest, wenn wir in Betracht ziehen, daß offenbar die Dissoziationskonstante einer Säure um so größer ist, je mehr Affinität ein ungesättigtes, am Carboxylkohlenstoffatom haftendes Radikal beansprucht. Diese Folgerung ergibt sich z. B. im Vergleich mit den Dissoziationskonstanten der Essigsäure ($1{,}86.10^{-5}$). Danach sollte man für Benzoesäure und Acrylsäure kleinere Konstanten als für die Essigsäure finden, wenn wir die sonst allgemein gültigen Anschauungen über die Affinitätsbeanspruchung von Radikalen zugrunde legen.

[4]) A. **436**, 303 (1924).

[5]) Ph. Ch. **1**, 619 (1887).

[6]) Die Ausbeuten an Ester beim Vinyl-phenyl-carbinol, Äthyl-styryl-carbinol und Trimethyl-carbinol sind unter dem Gesichtspunkt der verschiedenen Affinitätsbeanspruchung organischer Radikale mit den Ausbeuten der vorherstehenden Alkohole aus weiter unten angeführten Gründen nicht direkt vergleichbar.

Wir sehen, daß erst bei sekundären Alkoholen der Einfluß eines stark beanspruchenden ungesättigten Radikals so groß wird, daß die bei der Esterbildung entstehende Salzsäure im Sinne der beim Phenyl-äthyl-carbinol gemachten Ausführungen den Reaktionsverlauf beeinflussen kann. Zwar ging beim sekundären Butylalkohol die Esterbildung bedeutend langsamer vonstatten als beim Benzylalkohol, was bereits N. Menschutkin[7]) gefunden hatte, aber Spaltung des Esters durch Salzsäure oder Chloridbildung tritt kaum in Erscheinung. — Diphenyl-carbinol bildete in Äther bei 100° nur noch sehr wenig Ester. Dagegen bekamen wir, wie beim Phenyl-äthyl-carbinol, bei einem Versuch, den Ester in Tetrachlorkohlenstoff darzustellen, 67 % Ausbeute an p-Nitrobenzoat. Es war aber stark mit Benzhydroläther verunreinigt, der als Nebenprodukt entsteht.

Verwickelter liegen die Verhältnisse beim Äthyl-styryl-carbinol und Trimethyl-carbinol. D. Konowalow[8]) zeigte, daß sich tertiäres Amylacetat unter dem Einfluß von Säuren in Essigsäure und Amylen spaltet. Beim Äthyl-styryl-carbinol hatten wir — nach den Ergebnissen beim Vinyl-äthyl-carbinol — erwartet, daß sich noch beträchtliche Mengen Ester isolieren lassen würden. Als unsere Versuche ergaben, daß dies nicht der Fall war, untersuchten wir das Verhalten des in Pyridin dargestellten Esters gegenüber Salzsäuregas in absolut ätherischer Lösung. Wir fanden, daß geringe Mengen Salzsäure genügen, um beliebig viel Ester völlig in Methyl-phenyl-butadiën und p-Nitrobenzoesäure zu spalten. Diese Abspaltung der Säure verläuft sehr schnell, und so ist es verständlich, warum bei Gegenwart von Salzsäure nur Spuren dieses Alkohols als p-Nitrobenzoesäureester erhalten werden können. p-Nitrobenzoesäure übt eine Wirkung in gleichem Sinne wie die Salzsäure aus; sie ist jedoch sehr gering. In absolutem Äther allein ist der Ester völlig temperaturbeständig; es tritt dann keinerlei Zersetzung ein.

Spaltung des p-Nitrobenzoats vom Äthyl-styryl-carbinol.

Die Versuche unter A zeigen, daß der Halogenwasserstoff den Ester sofort in p-Nitrobenzoesäure und Methyl-phenyl-butadiën zu spalten beginnt. Es läßt sich mehr Säure titrieren, als der angewandten Salzsäure entspricht. Ein Vergleich von A 1 und A 2 ergibt außerdem, daß die Wirkung des Halogenwasserstoffs offenbar eine katalytische ist, denn die in gleichen Zeiten abgespaltenen Mengen von p-Nitrobenzoesäure sind unabhängig von der Konzentration des Halogenwasserstoffs, sofern viel Salzsäuregas vorhanden ist.

Auch p-Nitrobenzoesäure wirkt in gleichem Sinne wie Halogenwasserstoff spaltend auf den Ester (B). Allerdings ist die Wirkung viel geringer. B 4 beweist, daß der Ester ohne Säurezusatz temperaturbeständig ist.

---

[7]) Ph. Ch. **1**, 622 (1887).
[8]) Ph. Ch. **1**, 63 (1887); **2**, 6 (1888).

Daß kleine Mengen Halogenwasserstoff genügen, beliebig viel Ester in p-Nitrobenzoesäure und den Kohlenwasserstoff zu spalten, ergibt sich aus den unter C angeführten Versuchen.

A. Mit Halogenwasserstoff.

1. In einer Bombe, die beiderseitig zu Kapillaren ausgezogen war, wurden 0,500 g Äthyl-styryl-carbinol-ester, 5 ccm ätherische Salzsäure — entsprechend 15,53 ccm 1/5 n. Lauge — und zuletzt 5 ccm absoluter Äther eingebracht. Nach einstündigem Erhitzen in siedendem Wasserbad kühlten wir die Bombe gut mit Eis ab, öffneten sie und spülten den Inhalt in bekannter Weise (s. S. 31) mit möglichst wenig Äther in einen Scheidetrichter. Nachdem 1,5 ccm eiskaltes Dimethyl-anilin zugesetzt worden waren, wurden 100 ccm Eiswasser zugegeben und eine Minute gut durchgeschüttelt. Darauf wurde die ätherische Lösung durch Zugabe von 30 ccm Schwefelkohlenstoff spezifisch schwerer als die wässerige Schicht gemacht. Jetzt titrierten wir mit 1/5 n. Lauge und Phenolphtaleïn als Indikator. Es wurden 16,60 ccm 1/5 n. Lauge verbraucht, also 1,07 ccm mehr, als der zugesetzten Salzsäure entsprach.

2. 0,500 g Äthyl-styryl-carbinol-ester, 5 ccm ätherische Salzsäure — entsprechend 36,30 ccm 1/5 n. Lauge —, 5 ccm absoluter Äther, 10 Minuten im Wasserbad. Verbraucht zur Titration: 37,37 ccm 1/5 n. Lauge, also wieder 1,07 ccm Mehrverbrauch.

3. Zum Vergleich: 0,500 g Äthyl-phenyl-carbinol-ester, 5 ccm ätherische Salzsäure — entsprechend 36,30 ccm 1/5 n. Lauge —, 5 ccm absoluter Äther, 10 Minuten im Wasserbad. Verbraucht zur Titration: 36,20 ccm 1/5 n. Lauge.

B. An Stelle der ätherischen Salzsäure: p-Nitrobenzoesäure in Äther.

1. 0,400 g Äthyl-styryl-carbinol-ester, 5 ccm ätherische p-Nitrobenzoesäure entsprechend 1,40 ccm 1/5 n. Lauge, 5 ccm absoluter Äther, 1 Stunde im Wasserbad. Verbraucht zur Titration: 1,40 ccm 1/5 n. Lauge.

2. 2,000 g Ester, 10 ccm ätherische p-Nitrobenzoesäure entsprechend 2,80 ccm 1/5 n. Lauge, 5 ccm absoluter Äther, 15 Stunden im Wasserbad. Verbraucht zur Titration: 3,45 ccm 1/5 n. Lauge.

3. 1,000 g Ester, 0,250 g p-Nitrobenzoesäure entsprechend 7,55 ccm 1/5 n. Lauge, 10 ccm absoluter Äther, 4 Std. im Wasserbad. Verbraucht zur Titration: 8,30 ccm 1/5 n. Lauge.

4. Zum Vergleich: 1,000 g Ester, 10 ccm absoluter Äther, 5 Stunden im Wasserbad. Verbraucht zur Titration: 0,05 ccm 1/5 n. Lauge.

C. Mit kleinen Mengen Halogenwasserstoff.

Bei den folgenden Spaltungen mit ätherischer Salzsäure ist die p-Nitrobenzoesäure des mit etwa 100 ccm Äther in den Scheidetrichter gespülten Bombeninhalts durch dreimaliges Ausschütteln mit 1 n. Sodalösung bestimmt worden. Würde der Chlorwasserstoff den Ester im Sinne folgender Gleichung gespalten haben:

$$ROS + HCl = RCl + HOS \quad \text{(p-Nitrobenzoesäure)},$$

so hätten wir — dem angewandten Chlorwasserstoff entsprechend — 0,2484 g p-Nitrobenzoesäure finden müssen.

Die Versuche ergaben:

Äthyl-styryl-carbinol-ester

g Ester	Zeit	Gefundene p-Nitro-benzoesäure	Im angewandten Ester gebundene p-Nitro-benzoesäure
1,000	15 Std.	0,500 g	0,537 g
2,000	3 „	1,020 g	1,074 g
2,000	15 „	0,950 g	1,074 g
	Äthyl—phenyl—carbinol—ester (Zum Vergleich).		
2,000	15 Std.	0,220 g	1,172 g

Aus demselben Grunde wie Äthyl-styryl-carbinol dürfte auch Trimethyl-carbinol mit p-Nitrobenzoylchlorid in Äther besonders geringe Ausbeuten an Ester geben [9]).

Unter anderen Gesichtspunkten und mit anderen Zielen als wir hat J. F. Norris[10]), dessen Arbeit uns erst im Verlaufe unserer Untersuchungen bekannt wurde, Versuche über die Veresterung einer Reihe von Alkoholen mit p-Nitrobenzoylchlorid in Äther angestellt. Dabei hat er auch die Geschwindigkeitskonstante für die Veresterung des Trimethyl-carbinols mit p-Nitrobenzoylchlorid in absolutem Äther bestimmt, indem er unter Zusatz von Dimethylanilin die entstandene Salzsäure titrierte und diese als Maß für die gebildeten Estermengen benützte. Wir versuchten, unser zeitraubendes Verfahren der Esterbestimmung durch seine Methode zu ersetzen. Dabei mußten wir leider feststellen, daß auch sämtliche gebildete p-Nitrobenzoesäure mittitriert wird.

1. 5 ccm einer ätherischen Chlorwasserstofflösung und 5 ccm absoluter Äther wurden in einen Erlenmeyer mit eingeschliffenem Stopfen pipettiert. Dann gaben wir 1 ccm eiskaltes Dimethylanilin und 100 ccm Eiswasser zu. Nachdem wir 30 Sekunden gut durchgeschüttelt hatten, wurde die ätherische Lösung mit 15 ccm Schwefelkohlenstoff auf den Boden des Gefäßes niedergeschlagen und das im Wasser gelöste salzsaure Dimethylanilin mit 1/10 n. Lauge und Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Zwei Versuche ergaben einen Verbrauch von 14,6, bzw. 14,7 ccm 1/10 n. Lauge.

2. 5 ccm derselben ätherischen Salzsäurelösung und 5 ccm mit p-Nitrobenzoesäure gesättigter absoluter Äther brauchten unter den oben angeführten Bedingungen 16,65 ccm 1/10 n. Lauge. Dies entspricht 0,0334 g p-Nitrobenzoesäure. Durch Abdampfen des Äthers wurden in 5 ccm Lösung 0,036 g p-Nitrobenzoesäure gefunden.

3. In den Erlenmeyer wurden 0,500 g p-Nitrobenzoylchlorid eingewogen und 5 ccm unserer ätherischen Salzsäure pipettiert. Zur Titration wie unter 1 benötigten wir 15,9, bzw. 16,1 ccm 1/10 n. Lauge, woraus sich der Verseifungsgrad von 0,500 g p-Nitrobenzoylchlorid unter unseren experimentellen Bedingungen zu 1,35 ccm 1/10 n. Lauge berechnete.

4. Der Verseifungsgrad von 0,500 g p-Nitrobenzoylchlorid wurde, wie unter 1, aber ohne Zugabe von 5 ccm ätherischer Salzsäurelösung, zu 1,33 ccm 1/10 n. Lauge gefunden.

[9]) Vergl. aber auch: A. Michael, B. **42**, 3157 (1909).
[10]) Am. Soc. **47**, 837 (1925).

5. 0,500 g p-Nitrobenzoylchlorid, 5 ccm ätherische Salzsäurelösung, 5 ccm absoluter Äther, gesättigt mit p-Nitrobenzoesäure, brauchten 18,2 ccm 1/10 n. Lauge, entsprechend 0,0368 g p-Nitrobenzoesäure.

Die Methode von Norris gibt also nur dann richtige Werte, wenn keine p-Nitrobenzoesäure anwesend ist. Bei allen tertiären Alkoholen und bei sekundären Alkoholen mit „stark beanspruchtem" Carbinolkohlenstoffatom versagt sie. Bei der Veresterung dieser Alkohole mit p-Nitrobenzoylchlorid in Äther wirkt der gebildete Halogenwasserstoff sehr schnell auf den Alkohol unter Wasserbildung ein (II)[11]), und jedes Molekül Wasser regeneriert ein Molekül Salzsäure (IV). Dabei bildet sich aber auch immer ein Molekül p-Nitrobenzoesäure. — Außerdem kann der Halogenwasserstoff, besonders bei tertiären Alkoholen, noch den Ester katalytisch in p-Nitrobenzoesäure und den Kohlenwasserstoff spalten. Die von F. Norris gefundene Geschwindigkeitskonstante für Trimethyl-carbinol bringt daher die tatsächliche Veresterungsgeschwindigkeit unter den obwaltenden Bedingungen nicht zum Ausdruck.

Beim Vinyl-phenyl-carbinol konnten wir 0,1 g Ester des Zimtalkohols isolieren, worauf im folgenden noch zurückzukommen sein wird.

Im Sinne der Thieleschen Theorie kann man die gefundenen Ergebnisse folgendermaßen verständlich machen:

Die Befähigung des Sauerstoffs, Oxoniumsalze oder Additionsprodukte zu bilden, ist groß. Es sei nur auf die Oxoniumsalze der Überchlorsäure[12]) und auf die Additionsverbindungen von Säuren, Aldehyden und Ketonen, die P. Pfeiffer[13]) studiert hat, hingewiesen. Ferner wird, seitdem Emil Fischer[14]) und A. Werner[15]) aus der Waldenschen Umkehrung auf Zwischenprodukte beim Substitutionsvorgang geschlossen haben, wohl ziemlich allgemein angenommen, daß bei einem Substitutionsvorgange nicht sofort die eine Gruppe durch die andere ersetzt wird. A. Werner formuliert den Substitutionsvorgang wie folgt: „a) Bildung von Additionsverbindungen, die eine Lockerung der später austretenden Gruppe vermitteln; b) Anziehung von außerhalb der ersten Sphäre befindlichen Gruppen durch das Zentrumatom und Eintritt dieser Gruppen in die erste Sphäre; c) Austritt einer in der ersten Sphäre koordinativ geketteten Gruppe". Die Umsetzung eines Alkohols mit einer Halogenwasserstoffsäure formuliert er:

---

[11]) Vergl. das bereits angeführte Reaktionsschema.
[12]) K. A. Hofmann, B. **43**, 178, 2630 (1910).
[13]) A. **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911); **404**, 13 (1914).
[14]) A. **381**, 129 (1911).
[15]) B. **44**, 880 (1911).

$$„R_3C.OH + HX = [R_3COH_2]X$$
$$[R_3COH_2]X = R_3CX + H_2O.“$$

Wir kommen zu folgender Anschauung für die Bildung der Chloride aus den Alkoholen:

Primäre Alkohole sind „in sich“ abgesättigt, der Sauerstoff haftet fest am Carbinolkohlenstoffatom und zeigt wenig freie Partialvalenz. Additionsverbindungen werden sich

$$R.CH_2 — O — H \ldots$$
$$\vdots$$

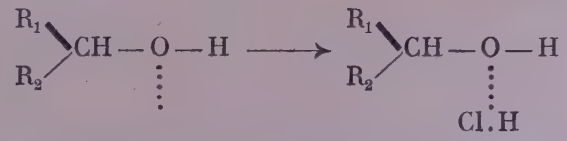
schwer bilden, und eine Lockerung der später austretenden Hydroxylgruppe wird kaum stattfinden. Daß eine gewisse Größe der Partialvalenz erreicht sein muß, ehe merkliche Addition eintritt, konnten J. Thiele und F. Henle[16]) an Kohlenwasserstoffen folgender Konstitution zeigen:

$$\text{I.} \quad R_1 — CH = CH — R_2$$
$$\vdots \quad \vdots$$

$$\text{II.} \quad R'_1 — CH = CH — R'_2$$
$$\vdots$$

Nur (II) gibt mit Pikrinsäure leicht eine Additionsverbindung. Primäre Alkohole werden von Salzsäure sehr langsam in die Chloride übergeführt werden.

Anders liegen die Verhältnisse bei einem sekundären Alkohol — $R_1R_2CH.OH$ —, wenn R_1 ein sehr stark beanspruchendes Radikal ist. Auch hier wird sich primär Salzsäure vermöge der Partialvalenz des Sauerstoffs addieren, und zwar wird diese Addition schnell vor sich gehen, da das Sauerstoffatom viel freie Partialvalenz zur Verfügung haben wird. Sekundäre Alkohole mit stark beanspruchtem Carbinolkohlenstoffatom und tertiäre Alkohole werden leicht in die Chloride übergeführt.



Umgekehrt ist es bei der Esterbildung aus Alkohol und Säurechlorid. Ohne Zweifel kommt es hierbei auf die am Wasserstoff-

[16]) A. **347**, 295 (1906).

atom vorhandene Partialvalenz an. Diese wird um so größer sein, je mehr der Sauerstoff vom Kohlenstoff beansprucht wird.

$$R-CH_2-O-H.....;\quad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!CH-O-H..$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit einer Veresterung mit Säurechlorid kann also als Maßstab für die verschiedene Affinitätsbeanspruchung organischer Radikale benutzt werden.

Analog der Chloridbildung verläuft die Spaltung der Ester mit Salzsäure. Die Spaltstücke — Chlorid und p-Nitrobenzoesäure — zeigen, daß das Brückensauerstoffatom dabei eine Rolle spielt. Seine Partialvalenz ist um so größer, je mehr das Carbinolkohlenstoffatom beansprucht wird. Dementsprechend fanden wir die Spaltungsgeschwindigkeiten unserer Ester mit ätherischer Salzsäure. Bei den Estern tertiärer Alkohole oder sekundärer Alkohole mit einem sehr stark beanspruchenden Radikal — Äthyl-styryl-carbinol — findet die Anlagerung von Salzsäure sehr schnell statt. Das Wasserstoffatom des Chlorwasserstoffs wird in den Anlagerungsverbindungen vom Sauerstoff sehr fest gebunden, Chlor und der Carbinolrest werden fast ionogen, folglich muß die Spaltungsgeschwindigkeit sehr groß sein.

Wie weiter oben bereits ausgeführt wurde, gibt der Ester des Äthyl-styryl-carbinols bei der Spaltung mit Salzsäure nicht das Chlorid, sondern Methyl-phenyl-butadiën und p-Nitrobenzoesäure. Ohne Zweifel wird die Anlagerungsgeschwindigkeit der Salzsäure

$$C_6H_5.CH=CH.CH-CH-CH_3$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |\qquad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad .....$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad RO\qquad H$$

und die Bindung an das Brückensauerstoffatom auch bei diesem Ester sehr beträchtlich sein. Die dabei am Carbinolkohlenstoffatom auftretende Partialvalenz hat aber hier die Möglichkeit, eine konjugierte Doppelbindung zu bilden. So ist es verständlich, daß dem benachbarten Kohlenstoffatom ein Wasserstoffatom unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes entrissen wird. Der zurückgebildete Chlorwasserstoff „katalysiert" die Zersetzung. Ähnliches beobachten wir bei der Destillation des Äthyl-styryl-carbinols. Spuren von Schwefelsäure genügen, um dem sonst im

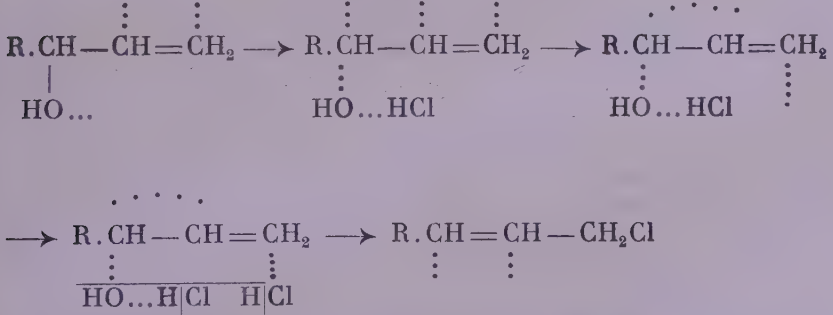
Vakuum unzersetzt destillierbaren Alkohol in Wasser und Methyl-phenyl-butadiën zu zerlegen.

Wir haben bei der Erläuterung der Reaktionsgeschwindigkeiten der Veresterungen, der Esterspaltung mit Salzsäure und der Chloridbildung aus den Alkoholen keine nähere Formulierung dieser Vorgänge gegeben. In einer demnächst erscheinenden Arbeit faßt J. Meisenheimer Tatsachen, die auf den ersten Blick keine Beziehungen zueinander zu haben scheinen, unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zusammen, der auch für die Erklärung des Reaktionsmechanismus bei Esterbildung, Esterspaltung und Chloridbildung von Bedeutung ist. Unter der Annahme, daß

1. bei der Waldenschen Umkehrung,
2. bei der Transaddition an Äthylendoppelbindungen und
3. bei der besonders von F. Straus[17]) beobachteten komplizierten Verschiebung von Doppelbindungen bei gewissen Substitutionen

immer zwei Moleküle des Substituenten bzw. Addenden beteiligt sind, kommt J. Meisenheimer zu einer einfachen Deutung des Reaktionsverlaufes[18]).

Übertragen wir diese Anschauung z. B. auf die Einwirkung von Salzsäure auf einen ungesättigten Alkohol bei anomaler Substitution, so wird der Reaktionsverlauf in Anlehnung an die Thielesche Theorie durch folgendes Schema dargestellt:



In letzter Zeit hat L. Claisen[19]) bei Derivaten des Isoprens und des β, γ-Dimethyl-budiëns analoge Umsetzungen gefunden[20]).

[17]) A. **393**, 237, 248, 263 (1912).

[18]) Vergl. auch: F. Straus, A. **393**, 242 (1912) und Finkelstein, Verhandlungen der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Karlsruhe **1911**, II, 176.

[19]) I. pr. **105**, 65 (1922—23).

[20]) Vergl. auch Ch. Prevost C **1927**, I, 991.

1. $(CH_3)_2 . C=CH . CH_2\ Br \underset{HBr}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_2 . C(OH) . CH=CH_2$

2. $CH_3-\overset{\overset{CH_2}{|}}{\underset{|}{C}}=\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{C}}-CH_2\ Br \underset{HBr}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} CH_3-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{C(OH)}}-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{|}{C}}=CH_2$

Auch verschiedene unserer Alkohole schienen uns ein geeignetes Material für derartige „Wanderungen" bei der Überführung in ihre Chloride zu bilden. Zunächst untersuchten wir das Äthylstyryl-carbinol, $C_6H_5 . CH=CH . CH(OH) . C_2H_5$, in der Erwartung, 1-Phenyl-1-chlor-penten-2, $C_6H_5 . CHCl . CH=CH . CH_2 . CH_3$, zu erhalten. Die Aufspaltung mit Ozon gab aber Benzoesäure und Chlorbuttersäure bzw. die entsprechenden Aldehyde. Es war keine Verschiebung der Doppelbindung eingetreten.

Um jedem Einwand begegnen zu können, versuchten wir auch, die Lage der Doppelbindung im Äthyl-styryl-carbinol völlig zweifelsfrei festzulegen. Bei der Aufspaltung des Ozonids gelang es uns zwar, Benzaldehyd, bzw. Benzoesäure fast quantitativ zu fassen, $C_6H_5 . CH=CH . CH(OH) . C_2H_5 \rightarrow C_6H_5 . COOH + HOOC . CH(OH) . C_2H_5$, jedoch erhielten wir das andere Spaltstück — α-Oxybuttersäure — nicht. Wir fanden statt dessen Kohlensäure, Ameisensäure, Glyoxal und Propionsäure; Essigsäure ließ sich mit Bestimmtheit nicht finden. Dieser Zerfall steht nicht vereinzelt da. G. Wagner[21]) hat Vinyl-äthyl-carbinol mit Kaliumpermanganat oxydiert und erhielt als Spaltstücke Propionsäure, Ameisensäure, Oxalsäure und Propionylameisensäure, die sich aber nicht einwandfrei nachweisen ließ. Außerdem wurde ein Teil des Vinyl-äthyl-carbinols zum entsprechenden Glyzerin oxydiert. Infolgedessen nimmt Wagner an, daß seine Spaltstücke erst sekundär

$$C_2H_5 . CH(OH) . CH(OH) . CH_2 . OH \begin{cases} HCOOH + C_2H_5 . CO . COOH + 2H_2O \\ C_2H_5 . COOH + (COOH)_2 + 2H_2O \end{cases}$$

aus dem Glyzerin entstanden seien. Wir glauben, daß ein Teil des Äthyl-styryl-carbinols unter der Einwirkung des Ozons in Methyl-phenyl-butadiën übergeht, und daß das von uns gefundene Glyoxal seine Entstehung dem Diozonid dieses Kohlen-

[21]) B. **21**, 3349 (1888).

wasserstoffs verdankt. Eine Aufspaltung des Benzolkernes ist bei der geringen Ozonkonzentration (3 %) unwahrscheinlich. Der größte Teil des Alkohols hingegen wird in das Ozonid des Äthyl-styryl-carbinols übergeführt, das bei der Spaltung α-Oxy-butyr-aldehyd liefert. Dieser zerfällt aber, zumal unter dem Einfluß des vorhandenen Wasserstoffperoxyds, sofort in Propionaldehyd und Ameisensäure.

Unabhängig von L. Claisen[22]) und Ch. Moureu[23]) untersuchten wir dann den α-Phenyl-allyl-alkohol, $C_6H_5 . CH(OH) . CH = CH_2$. Beim Einleiten von Salzsäure unter Eiskühlung bildete sich glatt das Chlorid des Zimtalkohols. Die Dibromide des aus dem Zimtalkohol und des aus dem α-Phenyl-allyl-alkohol gewonnenen Chlorids erwiesen sich als identisch. Schon A. Klages[24]) hatte bei seinen Versuchen zur Darstellung des Phenyl-allens das Dibromid des Chlorides vom Zimtalkohol von beiden Alkoholen ausgehend in den Händen gehabt, aber er hatte die Identität der so dargestellten Körper nicht erkannt. Die Aufspaltung des aus dem Vinyl-phenyl-carbinol erhaltenen Chlorides vom Zimtalkohol mit Ozon gab Chlor-acet-aldehyd und Benzaldehyd, bzw. die entsprechenden Säuren. Der in Pyridin dargestellte p-Nitrobenzoesäure-ester des sekundären Alkohols lagerte sich beim Erhitzen in den Ester des Zimtalkohols um. Die Geschwindigkeit der Umlagerung war abhängig von der Temperatur.

Weniger glatt verliefen Versuche mit Vinyl-äthyl-carbinol, wofür uns nur geringe Mengen Material zur Verfügung standen. Der Alkohol nahm die zur Bildung des Chlorides erforderlichen Mengen Salzsäure sehr schnell auf. Da auf ein Mol Alkohol beim Einleiten von Salzsäuregas ein Mol Chlorwasserstoff gelöst wurde, dürfen wir vielleicht zunächst die Bildung eines Additionsproduktes annehmen, bei dem sich der Chlorwasserstoff an das Sauerstoffatom angelagert hat: $CH = CH_2 . CH(HCl...OH) - C_2H_5$. Gegen eine Anlagerung an die Doppelbindung spricht die wahrscheinliche Beständigkeit des in Frage kommenden Halogenhydrins. Es ließen

[22]) J. pr. **105**, 72 (1922—23).
[23]) C. **1922**, I, 741.
[24]) B. **39**, 2552 (1906).

$$\begin{array}{llll} CH_2 & -CH & .CH & .C_2H_5 \\ | & & | & | \\ Cl & & H & OH \end{array}$$

sich nämlich beim Aufnehmen eines derartigen Produktes mit Äther — nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und vorsichtigen Abdampfen des Äthers — nur 5,8% Chlor statt 33,92% nachweisen. Durch Äther wird also die Anlagerungsverbindung schon wieder dissoziiert. Ließ man nach dem Einleiten der Salzsäure den Alkohol etliche Stunden bei Zimmertemperatur oder einen Tag bei 0° stehen, so trat unter Erwärmung Substitution ein, und das entstandene Wasser setzte sich am Boden ab. Das Rohprodukt enthielt 31,93% Chlor.

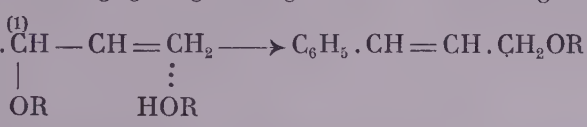
Bei der Spaltung des Chlorides mit Ozon konnten wir kein Spaltstück rein isolieren. Beweiskräftig für eine Verschiebung der Doppelbindung wäre vor allem Chloracetaldehyd gewesen. Wir versuchten, die Aldehyde mit Hilfe ihrer 2,4-Dinitro-phenylhydrazone zu isolieren, aber leider sind die 2,4-Dinitro-phenylhydrazone allgemein so schwer löslich, daß sie nur in seltenen Fällen durch Kristallisation völlig voneinander zu trennen sind. Wir glauben, ein Gemisch der Hydrazone von α-Chlorbutyraldehyd, Propionaldehyd und Chloracetaldehyd in den Händen gehabt zu haben. In der Hauptsache konnten wir zwei Kristallfraktionen isolieren, die bei 210—230° und bei 135—139° schmolzen. Das zwischen 210—230° sich verflüssigende Hydrazon ist wahrscheinlich das Hydrazon des Chlorbutyraldehyds gewesen, während die bei 133—139° schmelzende Substanz das stark mit dem Hydrazon des Propionaldehyds verunreinigte Hydrazon des Chloracetaldehyds gewesen ist. Dieses Gemisch gab nämlich mit dem Hydrazon des Propionaldehyds eine Depression, während eine Mischprobe mit dem Chloracetaldehyd zwischen 139—149° schmolz.

Im Sinne der Thieleschen Theorie sind die gefundenen Tatsachen gut verständlich. Beim Äthyl-styryl-carbinol ist ein System konjugierter Doppelbindungen vorhanden.

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \overset{1}{\frown} CH = \overset{2}{C}H . \overset{3}{C}H(OH) . CH_2 . CH_3 \longrightarrow \\ C_6H_5 \frown CH = CH . CH(Cl) . CH_2 . CH_3 \end{array}$$

Am Kohlenstoffatom (1) wird nie viel freie Partialvalenz auftreten, es findet keine „Wanderung" des Substituenten statt. Dagegen müssen wir annehmen, daß beim Vinyl-phenyl-carbinol, $C_6H_5 - \overset{(1)}{C}H(OH) . \overset{(2)}{C}H = \overset{(3)}{C}H_2 \longrightarrow C_6H_5 \frown \overset{(1)}{C}H = \overset{(2)}{C}H - \overset{(3)}{C}H_2Cl$,

sobald — durch eine Anlagerung von Salzsäure an den Sauerstoff — an (1) Valenz frei wird, ein Ausgleich nach (2) hin erfolgt und dadurch an (3) viel freie Valenz auftritt; darum wird die Anlagerung dort mit solcher Leichtigkeit vor sich gehen. Eine nachträgliche Umlagerung des normal substituierten Chlorides in das Chlorid des Zimtalkohols dürfen wir kaum annehmen, denn das Chlorid ist bei 0° dargestellt und anschließend ozonisiert bzw. in das Dibromid verwandelt worden. Auch die Umlagerung des p-Nitrobenzoats des Vinyl-phenyl-carbinols in den Ester des Zimtalkohols haben wir uns wohl in der Weise zu denken, daß bei Temperaturerhöhung geringe Mengen Ester Zersetzung erleiden,



und daß die abgespaltene p-Nitrobenzoesäure mit der Partialvalenz einer endständigen CH_2-Gruppe reagiert unter Abspaltung des am Kohlenstoffatom (1) gebundenen Säurerestes.

Umlagerung des p-Nitrobenzoats des Vinyl-phenyl-carbinols in den Ester des Zimtalkohols.

Der Ester des sekundären Alkohols wurde im Vakuum ¼ Stunde auf 250° (Ölbad) erhitzt. Nach dreimaligem Umlösen aus Alkohol schmolzen die Kristalle bei 76—77°, dem Schmelzpunkt des p-Nitrobenzoats vom Zimtalkohol. Eine Mischprobe bewies die Identität.

0,1226 g Sbst.: 0,3045 g CO_2, 0,0518 g H_2O

$C_{16}H_{13}O_4N$ (283,1) Ber.: C 67,82 H 4,63

Gef.: C 67,76 H 4,73.

Erhitzen wir Proben des Esters des sekundären Alkohols je 5 Minuten lang bei gewöhnlichem Druck auf verschiedene Temperaturen, so ergeben sich folgende Schmelzpunkte für den erhitzten Ester:

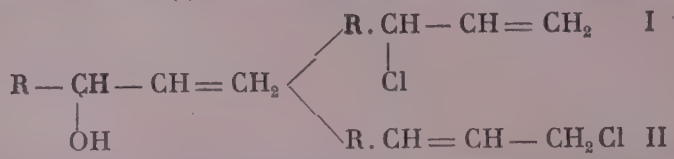
150° F. P. 45°
200° nicht fest werdend.
250° F. P. 70—74°.

Auch der bei den Veresterungen des Vinyl-phenyl-carbinols gefundene Ester des Zimtalkohols dürfte sekundär aus dem Ester des Vinyl-phenyl-carbinols gebildet worden sein.

Die Untersuchungen von J. Baudrenghien über die Einwirkung von Salzsäure auf Vinyl-methyl-carbinol[25]), $CH_3 . CH(OH) . CH = CH_2$, und Vinyl-äthyl-carbinol[26]) stützen unsere Ansicht, daß keine nachträgliche Umlagerung des einmal gebildeten Chlorides stattfindet. In Übereinstimmung mit unseren Beobachtungen beim Vinyl-äthyl-carbinol erhielt J. Baudrenghien

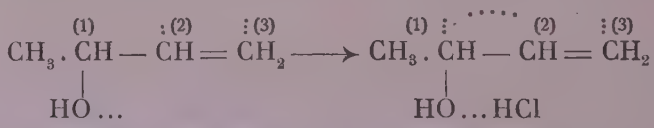
[25]) C. **1923**, I, 191.
[26]) C. **1924**, I, 414.

bei jedem dieser Alkohole ein Gemisch zweier Chloride. Das eine war das ohne „Wanderung" erhaltene Substitutionsprodukt des sekundären Alkohols (I), während dem zweiten Chlorid jedesmal



der entsprechende primäre Alkohol (II) zugrunde lag. Beim Vinyl-methyl-carbinol waren b e i d e Chloride so beständig, daß sie durch Destillation voneinander getrennt werden konnten. B e i d e müssen also d i r e k t durch Substitution entstanden sein, eine nachträgliche U m l a g e r u n g hat n i c h t stattgefunden.

Zu gleicher Zeit bieten diese beiden Alkohole ein schönes Beispiel dafür, wie die Partialvalenzen zweier Kohlenstoffatome miteinander konkurrieren: Durch die Anlagerung von Salzsäure an die Hydroxylgruppe wird an (1) Partialvalenz frei. Diese sucht sich vor allem gegen das doppelt gebundene (2) abzusättigen. Dadurch wird



die Partialvalenz an der endständigen Methylengruppe verstärkt, und diese beansprucht ihrerseits wieder die Partialvalenz des Kohlenstoffatoms (2). Infolge dieser Konkurrenz um die Partialvalenz des Kohlenstoffatoms (2) ist nach Bildung der Additionsverbindung von Salzsäure an den Alkohol sowohl an dem Kohlenstoffatom (1) wie an (3) freie Partialvalenz zur Verfügung. Die Addition des zweiten Moleküls Salzsäure kann also am sekundären (1) oder primären (3) Kohlenstoffatom stattfinden. Es müssen b e i d e Chloride nebeneinander entstehen, und die Größen der Partialvalenzen dieser beiden Kohlenstoffatome bestimmen, in welchem Mengenverhältnis sekundäres und primäres Chlorid gebildet werden.

Als logische Folgerung ergibt sich aus unseren Anschauungen, daß wir, von einem β-Alkyl-allylalkohol, $CH_2OH . CH = CH . R$ ausgehend, ebenfalls zu einem Gemisch zweier Chloride kommen könnten, bzw. daß wir im einfacheren Fall das entsprechende s e k u n d ä r e Chlorid erhalten könnten. Darauf weisen die von C l a i s e n [27]) gefundenen Tatsachen hin [28]).

[27]) a. a. O.
[28]) Vergl. J. D u p o n t und L. L a b a u n e, C. **1910, II, 734.**

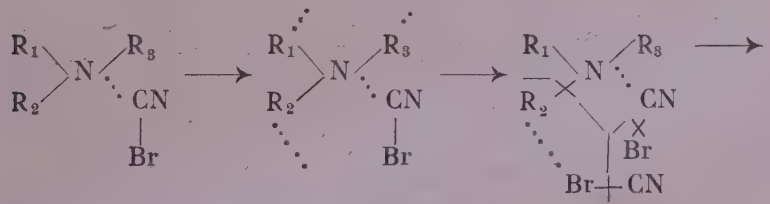
$$(CH_3)_2 . C{=}CH - CH_2Br \underset{HBr}{\overset{H_2O}{\rightleftharpoons}} (CH_3)_2 . C(OH) . CH{=}CH_2$$

Wenn unsere Anschauungen über den Substitutionsvorgang der Wirklichkeit entsprechen, dann erklären sich auch die Unstetigkeiten der Haftfestigkeitsreihen. An einem Beispiel wollen wir die Wichtigkeit der Art des Substitutionsverlaufes für die Haftfestigkeit zeigen. J. v. Braun [29]) hat gefunden, daß Benzyl fester haftet als Allyl; methyliert oder phenyliert er aber beide Radikale, so kommt er zu folgender Haftfestigkeitsreihe, wobei die Haftfestigkeit von links nach rechts zunimmt:

$$CH_3[C_6H_4CH_2] - / C_6H_5[CH{=}CH . CH_2] - / CH_3[CH{=}CH . CH_2] - / H[CH{=}CH - CH_2] - / H[C_6H_4 . CH_2] - .$$

J. v. Braun hat diese Reihe aufgestellt auf Grund seiner Bromcyanmethode, und außerdem hat er bei den entsprechenden Chlorverbindungen den Grad der Umsetzung mit Natriumäthylat gemessen.

Betrachten wir die Umsetzung der teriären Basen mit Bromcyan: Als erstes Produkt bildet sich — nach unseren Anschauungen — eine Additionsverbindung von Bromcyan an Stickstoff. Dadurch wird an den Radikalen R_1, R_2 und R_3 Partialvalenz frei, es wird ein



$R_1 . N . CN . R_3 + BrCN + R_2Br.$

zweites Molekül Bromcyan, z. B. an R_2, gebunden, die Partialvalenzbindungen werden zu Hauptbindungen, und es tritt Zerfall ein. Ist eines der Radikale ein Allylrest, so wird eine Auflockerung der Stickstoffbindung ein sehr starkes Anwachsen der freien Partialvalenz an der endständigen Methylengruppe zur Folge haben. Dort wird sich jetzt das zweite Molekül Bromcyan anlagern. Beim Benzylrest ist diese Möglichkeit infolge der inneren Absättigung des Kernes nicht gegeben, also wird der Benzylrest weniger leicht abgespalten werden. — Bei unseren Versuchen mit Vinyl-äthyl-carbinol und Phenyl-äthyl-carbinol findet gewisser-

[29]) A. 436, 301 (1924).

maßen eine Verteilung der frei werdenden Partialvalenz statt, da der Allylrest noch mit einer Äthylgruppe verbunden ist. Das am endständigen Kohlenstoffatom des Allyls angreifende Molekül findet dort nicht wie bei J. v. Brauns Bromcyanmethode sämtliche durch die erste Anlagerung am Sauerstoffatom frei gewordene Partialvalenz vor. Die Geschwindigkeiten der einzelnen, durch die freien Partialvalenzen bedingten Reaktionen werden sich nicht so überlagern, daß wir zu falschen Schlüssen bezüglich der Haftfestigkeit kommen.

Diese Anschauung findet eine gute Stütze in der oben erwähnten Tatsache, daß methylierte und phenylierte Allylreste fester haften als ein methylierter Benzylrest.

J. v. Braun sucht den Grund in der Verschiedenheit der olefinischen Doppelbindung von der des Benzolkernes. Wir glauben, daß die freie Partialvalenz der endständigen Methylengruppe durch die eingeführten Reste geschwächt ist, so daß jetzt die wahren Haftfestigkeitsverhältnisse in Erscheinung treten.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung von p-Nitrobenzoylchlorid. [30])

$C_6H_4 . (NO_2) . COCl.$

200 g trockene, reine p-Nitrobenzoesäure werden mit 1600 g Thionylchlorid am Rückflußkühler zwei bis vier Stunden erhitzt, bis alle p-Nitrobenzoesäure in Lösung gegangen ist. Nachdem das überschüssige Thionylchlorid — der letzte Rest unter vermindertem Druck — abdestilliert ist, wird der Rückstand der Vakuumdestillation unterworfen. Hierbei geht das p-Nitrobenzoylchlorid unter 12 mm Druck bei 142° als äußerst leicht kristallisierendes gelbes Öl über. Der Kristallkuchen wird in Tetrachlorkohlenstoff [31]) unter sorgfältigem Luftabschluß umgelöst. Das daraus in schönen großen prismatischen Nadeln kristallisierende p-Nitrobenzoylchlorid wird von der Mutterlauge getrennt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet. Schon vor dem Umlösen in Tetrachlorkohlenstoff ist der Schmelzpunkt 75°, der des reinen Säurechlorids. Die Ausbeute an p-Nitrobenzoylchlorid beträgt 90—95 % der Theorie.

Für einen Teil der Veresterungen wurde ein Präparat von Kahlbaum verwandt, das wir zuvor zweimal aus Tetrachlorkohlenstoff umkristallisierten.

Die Methoden der Veresterung.

I. Veresterungen am Rückflußkühler.

A. In Äther.

p-Nitrobenzoylchlorid und der zu untersuchende Alkohol werden in absolutem Äther gelöst und am Rückflußkühler, der mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist, zum Sieden erhitzt. Nimmt man das Erhitzen längere Zeit vor, so ersetzt man den trotz des Kühlers verdunstenden Äther täglich.

Nach Ablauf der gewünschten Zeit wird der Inhalt des Kölbchens quantitativ mit so viel Äther in einen Scheidetrichter von 250 ccm Fassungsvermögen gespült, daß die Gesamtmenge der

[30]) H. Meyer, M. **22**, 426.
[31]) Am. Soc. **47**, 842 (1925).

ätherischen Lösung etwa 100 ccm beträgt. Zur Verseifung des nicht umgesetzten Säurechlorids und zur Entfernung der p-Nitrobenzoesäure schüttelt man diese Lösung sechs- bis zehnmal mit je 50 ccm 1 n. Sodalösung. Hierbei darf die ersten Male kaum eine Minute geschüttelt werden, da sich aus dem Natriumsalz der p-Nitrobenzoesäure und dem Säurechlorid leicht ihr Anhydrid bildet. Dieses ist in Äther unlöslich und wird auch von der Sodalösung nicht mehr aufgenommen. Das Ausschütteln mit Natriumkarbonat — zuletzt jedesmal etwa eine Viertelstunde — wird solange fortgesetzt, bis beim Ansäuern der zuletzt zum Ausschütteln verwandten Sodalösung mit Salzsäure keine Trübung durch p-Nitrobenzoesäure mehr auftritt.

Ist dies der Fall, so trocknet man die ätherische Lösung mit Kaliumkarbonat. In einem etwa 20 ccm fassenden Vakuumkölbchen wird dann der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert und das zurückbleibende Öl in demselben Kölbchen im Vakuum so hoch erhitzt, daß der unveränderte Alkohol bzw. das entstandene Chlorid von dem höher siedenden Ester abdestillieren.

Den im Vakuumkolben verbleibenden Ester spült man mit absolutem Alkohol quantitativ in einen kleinen Erlenmeyer. Je nach der Löslichkeit des Esters wird mehr oder weniger Alkohol wieder vorsichtig abgedampft. Nachdem der Ester auskristallisiert ist, trennt man ihn von der Mutterlauge und bringt ihn nach dem Trocknen im Exsikkator mit den etwa noch aus der Mutterlauge gewonnenen Mengen Ester zur Wägung.

B. In Tetrachlorkohlenstoff.

Wird die Veresterung in Tetrachlorkohlenstoff an Stelle des Äthers vorgenommen, so verdünnt man vor dem Umleeren in den Scheidetrichter mit Äther und filtriert von dem etwa ausfallenden Anhydrid der p-Nitrobenzoesäure ab. Die weitere Aufarbeitung der Veresterung ist genau die gleiche wie oben.

II. Veresterungen in der Bombe.

Ein Einschmelzrohr wird beiderseitig zur Kapillare ausgezogen, so daß das unausgezogene Mittelstück 20 cm lang ist. Man hat auf diese Weise die Möglichkeit, die Bombe ohne wesentliche Änderung ihres Volumens zu einer Reihe von Veresterungen benutzen zu können.

Nach dem Zuschmelzen einer Kapillare füllt man 5,565 g[32])

[32]) Wir haben bei fast allen Versuchen 0,03 Mol Säurechlorid auf 0,015 Mol des untersuchten Alkohols in 15 ccm Äther wirken lassen, so daß die ätherische Lösung 1 n. an Alkohol und 2 n. an Säurechlorid war. Auf diese Verhältnisse beziehen sich die meisten der Zahlenangaben über die angewandten Mengen Alkohol, bzw. Säurechlorid.

p-Nitrobenzoylchlorid mit Hilfe eines Trichters ein, den man mit 5 ccm absolutem Äther nachspült. Mittels einer für die einzelnen Alkohole geeichten Pipette wird die berechnete Menge Alkohol zugegeben — wobei die Genauigkeit ± 0,3% beträgt — und erneut mit 10 ccm absolutem Äther nachgespült. Man schmilzt auch die zweite Kapillare am Gebläse zu und schüttelt die Bombe so lange, bis alles Säurechlorid in Lösung gegangen ist. Darauf wird das Einschmelzrohr in einem Stahlmantel, der mit einem Kork lose bedeckt ist, um eine gleichmäßigere Temperatur zu gewährleisten, in eine siedende Wasserbadkanone eingebracht. Nach Ablauf der gewünschten Zeit kühlt man die Bombe samt Stahlmantel in einem zweiten Wasserbad binnen fünf Minuten ab. Die an einem Bindfaden befestigte Bombe ist dann vorsichtig nur so weit aus dem Mantel herauszuziehen, daß man die eine Kapillare öffnen kann. Die Bomben zeigten beim Öffnen niemals Druck.

Nachdem die geöffnete Bombe aus dem Mantel herausgezogen und abgetrocknet ist, wird sie in einen Scheidetrichter von 250 ccm Inhalt entleert. Zu diesem Zweck ist die geöffnete Kapillare möglichst weit in den Scheidetrichter einzuführen, so daß die Bombe senkrecht auf dem Scheidetrichter sitzt, mit dem offenen Ende nach unten. Hierauf wird die Spitze der anderen Kapillare vorsichtig abgeschnitten. Mittels eines kurzen Stückes Gummischlauch verbindet man sie mit einer mit Äther gefüllten Spritzflasche und spült den Bombeninhalt quantitativ in den Scheidetrichter. Es muß darauf geachtet werden, daß die Gesamtmenge an Äther wieder ungefähr 100 ccm beträgt. Die Aufarbeitung geschieht in der von den Veresterungen am Rückflußkühler her bekannten Weise.

III. Veresterungen in Pyridin.

Nachdem sich gezeigt hatte, daß bei Benutzung von Chloroform als Verdünnungsmittel auch der Äthylester der p-Nitrobenzoesäure nebenher entstand — offenbar war das Chloroform durch Äthylalkohol verunreinigt — wurden die Veresterungen folgendermaßen ausgeführt:

Das mit Bariumoxyd getrocknete Pyridin destilliert man über Ätzkali. Alkohol und p-Nitrobenzoylchlorid werden in molekularen Mengen in einem Erlenmeyer zusammengegeben. Unter Eiskühlung und Umrühren mit einem Glasstab läßt man langsam doppelt so viel Gramm Pyridin zutropfen, wie Säurechlorid angewandt worden ist. Unter starker Erwärmung scheidet sich dabei ein Brei ab. Man läßt das Kölbchen 24 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und trägt den Brei dann in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure ein. Die weitere Aufarbeitung geschieht in der bei den einzelnen Alkoholen angegebenen Weise.

Bestimmung der mit Natriumkarbonat ausgeschüttelten p-Nitrobenzoesäure.

Die zum Ausschütteln der p-Nitrobenzoesäure benutzte Sodalösung wird mit Salzsäure angesäuert, die ausgefallene p-Nitrobenzoesäure abgesaugt, im Dampftrockenschrank getrocknet und — nach dem Erkalten im Exsikkator — gewogen. Versuche zeigten, daß die p-Nitrobenzoesäure auch bei mehrtägigem Stehen im Dampftrockenschrank nicht in wägbarer Menge flüchtig ist. — Schüttelt man das saure Filtrat zweimal mit Äther und trocknet denselben mit Natriumsulfat, so lassen sich durch Verdampfen des Äthers noch etwa 0,04 g bis 0,08 g p-Nitrobenzoesäure gewinnen.

Gewinnung der Alkohole.

Auf die Reinheit der Alkohole legten wir ebenso wie auf die des p-Nitrobenzoylchlorides besonderen Wert. Soweit sie von uns nach Grignard dargestellt wurden, wandten wir durchweg 1½ Mol Grignardreagens auf 1 Mol Aldehyd an[33]). Die Bereitung der Organomagnesiumverbindungen geschah durch so langsames Zutropfen des mit Äther verdünnten betreffenden Halogenalkyls, daß das nicht gekühlte Reaktionsgemisch gerade in gelindem Sieden blieb. Bei der Zugabe des Aldehyds wurde mit Kältemischung gekühlt.

Die Veresterung der einzelnen Alkohole.

Über die Ergebnisse berichten die den verschiedenen Estern beigefügten Tabellen. Sie geben an, wieviel „g Alkohol" bzw. „g Säurechlorid" miteinander in der genannten Anzahl „ccm Äther" gelöst wurden. Unter „Zeit" ist die Anzahl Stunden zu verstehen, die das Reaktionsgemisch am Rückflußkühler oder in der Bombe erhitzt wurde. Die Aufarbeitung geschah immer sofort nach Ablauf dieser Zeit. „g Ester" gibt die gefundene Menge Ester in g an, während „% Ester" zeigt, wieviel vom Hundert der Theorie — auf den Alkohol berechnet — an Ester erhalten wurden. „g Säure" bedeutet die zurückgewonnene Menge Säure, „% Säure" gibt an, wieviel Prozent Ester entstanden sein müßten, wenn man die Estermengen aus der zurückgewonnenen Säure berechnen würde. In der Spalte „Vak.-Dest." ist die Temperatur des Thermometers im Dampfraum angegeben, bei der ein Haltepunkt im Gang des Thermometerfadens auf das Sieden einer einheitlichen Substanz hinwies.

---

[33]) J. Meisenheimer, A. **442**, 184 (1925).

Benzylester der p-Nitrobenzoesäure.

$C_6H_5 . CH_2 . O_2C . C_6H_4 . NO_2$.

Der Alkohol.

Der von Kahlbaum bezogene Benzylalkohol wurde mit frisch geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und zweimal im Vakuum destilliert. Er siedete, ausgenommen eine geringe Menge Vorlauf bei der ersten Destillation, unter 11 mm Druck bei 92° (Ölbad 110 bis 115°).

Die Veresterung.

Bei der Aufarbeitung der Veresterung scheidet sich, während der Äther vorsichtig abgedampft wird, der Ester sofort kristallinisch ab. Bei der Vakuumdestillation geht ein Tropfen Flüssigkeit über, der stark nach Benzylchlorid riecht. Um dieses möglichst vollkommen vom Ester zu trennen, wird das Ölbad längere Zeit auf 150° gehalten. Der sehr gut aus heißem Alkohol kristallisierende Ester zeigt schon nach dem ersten Umlösen den Schmelzpunkt 83°. Nach zweimaligem Umkristallisieren ist der Ester völlig rein. Die leicht gelben Blättchen schmelzen bei 83,5—84,5° [34]).

I. Am Rückflußkühler.

2,00 g (0,0185 Mol) Benzylalkohol, 6,90 g (0,037 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid

	Zeit	g Ester	% Ester
12 ccm Äther	16 Std.	3,99	84
	34 „	4,33	91
	16 „	2,08	44
36 ccm Äther	64 „	3,09	65
	170 „	4,04	85

1,622 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid.

10 ccm CCl_4	16 Std.	3,57 g	92,5 %

II. Bomben.

1,622 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid, 15 ccm Äther.

Zeit	g Ester	% Ester
6 Std.	3,400	88
14 „	3,435	89
24 „	3,505	91
86 „	3,438	89

[34]) R. Kothe, A. **266**, 313 (1891).

Allylester der p-Nitrobenzoesäure.

$CH_2 = CH . CH_2 . O_2C . C_6H_4 . NO_2$.

Der Alkohol.

Das Kahlbaumsche Präparat wurde zweimal mit Kaliumkarbonat getrocknet und destilliert [35]). Der Allylalkohol siedete bei 95,5 bis 96°.

Die Veresterung.

Die Vakuumdestillation zur Reinigung des Esters wird im Wasserbad vorgenommen. Der Ester selbst läßt sich im Vakuum unter geringer Zersetzung destillieren. Unter 12 mm siedet er bei 159°. Ein Umkristallisieren aus Alkohol zur quantitativen Bestimmung ist nicht angängig, da die Kristalle des Esters in Berührung mit Alkohol schon bei 0° schmelzen. Zur quantitativen Bestimmung wird der Ester darum 15 Minuten bei der Temperatur des siedenden Wasserbades im Vakuum behandelt und dann im vorher tarierten Vakuumkölbchen gewogen.

In Kältemischung kristallisiert der Ester aus Alkohol in Nadeln. Auf einem gut vorgekühlten Hirschtrichter wird die Mutterlauge schnell abgesaugt. Nach nochmaligem Umlösen ist der Allylester rein, er schmilzt bei 29—30° [36]).

0,1089 g Sbst.: 0,2310 g CO_2; 0,0445 g H_2O
0,1045 g Sbst.: 6,4 ccm trockener Stickstoff (22°, 744 mm).
$C_{10}H_9O_4N$ (207,1) Ber.: C 57,96 H 4,38 N 6,77
Gef.: C 57,87 H 4,57 N 6,94.

In Bomben.

0,871 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid, 10 ccm Äther.

Zeit	g Ester	% Ester
3 Std.	2,605	84
15 „	3,000	97
72 „	3,16	101

p-Nitrobenzoat des Methyl-äthyl-carbinols.

$CH_3 . (C_2H_5) . CH . O_2C . C_6H_4 . NO_2$.

Der Alkohol.

Der Siedepunkt des von Kahlbaum gelieferten sekundären Butylalkohols erwies sich als wenig konstant. Nach dem Trocknen mit frisch geglühtem Kaliumkarbonat [37]) ging etwa ein Drittel

[35]) H. Tornöe, B. **24**, 2671 (1891).
[36]) A. Fairbourne, C. **1927**, I. 1443.
[37]) A. Lieben, A. **150**, 114 (1869).

zwischen 90—98° über, die restlichen zwei Drittel des Alkohols zwischen 98—100°. Dieser Teil wurde erneut mit Kaliumkarbonat getrocknet, wieder destilliert und nochmals mit Bariumoxyd getrocknet. Der bei 98,5—99° übergehende Alkohol diente zu den Veresterungen.

Die Veresterung.

Die Vakuumdestillation wird wie beim Allylalkohol im Wasserbad vorgenommen. Im Vakuumkölbchen bleibt ein gelbes Öl als Rückstand, das gewogen wird. Auch der Ester des Methyl-äthyl-carbinols wird durch zweimaliges Umkristallisieren in Kältemischung rein erhalten. Er schmilzt bei 25° und kristallisiert in leicht gelb gefärbten Nadeln.

0,1314 g Sbst.: 7,4 ccm trockener N (20°, 731 mm).

$C_{11}H_{13}O_4N$ (223,2) Ber.: N 6,28
Gef.: N 6,31.

In Bomben.

1,112 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid, 15 ccm Äther.

Zeit	g Ester	% Ester
6 Std.	2,875	86
18 „	3,110	93
72 „	3,300	99

p-Nitrobenzoat des Äthyl-vinyl-carbinols.

$CH_2 = CH . (C_2H_5) . CH . O_2C . C_6H_4NO_2$.

Der Alkohol.

Das Acroleïn, das zur Synthese dieses Alkohols und des Vinyl-phenyl-carbinols benötigt wurde, stellten wir nach der Vorschrift von Moreu[38]) dar. An Stelle der eisernen, mit Rührwerk versehenen Retorte wandten wir einen Jenaer Rundkolben an. Der Glasrührer wurde so eingebaut, daß das zutropfende Glyzerin nicht mit ihm in Berührung kommen konnte, da andernfalls ein Springen des Rührers unvermeidlich war. Das Erhitzen des Kolbens geschah im Babotrichter. Im Laufe eines halben Tages ließen sich leicht 100 g Rohacroleïn gewinnen, sofern man von 200 g Glyzerin, 0,66 kg Kaliumbisulfat und 0,13 kg Kaliumsulfat ausging. Etwa 70% des Rohacroleïns siedeten bei 52°, dem Siedepunkt des reinen Acroleïns. Mit Hydrochinon stabilisiert, war es monatelang haltbar.

[38]) C. r. **169**, 885 (1919).

Das Vinyl-äthyl-carbinol, zum erstenmal von E. P. Kohler[39]) gewonnen, hält Wasser sehr fest zurück. Nach dem Zersetzen der Organomagnesiumverbindung zeigten sich im Scheidetrichter drei Schichten. Die mittlere, offenbar ein Hydrat des Alkohols, ließ sich durch Aussalzen mit Kochsalz entfernen. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumkarbonat und dem Verdampfen des Äthers unterwarfen wir den Rückstand der fraktionierten Destillation. Die zwischen 110—120° übergehenden Anteile wurden gesammelt und wiederholt mit geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und destilliert, bis wir ein bei 114° konstant siedendes Produkt erhielten. Die Ausbeute betrug 55% der Theorie.

Die Veresterung.

Alkohol und Chlorid werden von dem Ester durch Vakuumdestillation im Wasserbad getrennt, wobei sie gasförmig in die Pumpe gehen. In Alkohol ist der Ester sehr leicht löslich. Er kristallisiert daraus in langen Nadeln, die bei 53° schmelzen. Aus der Mutterlauge lassen sich noch etwa 0,05 g Ester gewinnen, dessen Schmelzpunkt 3—4° tiefer liegt als der des reinen Produktes.

0,0989 g Sbst.: 0,2218 g CO_2; 0,0510 g H_2O
0,1143 g Sbst.: 6,3 ccm trockener N (22°, 743 mm)
$C_{12}H_{13}O_4N$ (235,1) Ber.: C 61,26 H 5,57 N 5,96
Gef.: C 61,16 H 5,77 N 6,23.

I. Am Rückflußkühler.

6,90 g Säurechlorid.

g Alkohol	ccm Äther	Zeit	g Ester	% Ester
1,40	12	16 Std.	0,76	20
1,60	12	180 „	1,80	41
1,60	36	16 „	0,06	1,5
1,40	36	330 „	0,35	9

II. Bomben.

1,292 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid, 15 ccm Äther.

Zeit	g Ester	% Ester		
3 Std.	1,330	38		
6 „	1,775	50		
9 „	1,905	54		
12 „	1,960	55,5		
18 „	1,945	55		
36 „	1,640	46,5		
72 „	1,289	36,5	g Säure	% Säure
½ „	0,357	10	4,565	18

[39]) Am. Soc. **38**, 525 (1907).

p-Nitrobenzoat des Äthyl-phenyl-carbinols.

$C_6H_5 . (C_2H_5) . CH . O_2C . C_6H_4 . NO_2$.

Der Alkohol.

Die Gewinnung dieses schon von V. Grignard[40]) selbst dargestellten Alkohols bot keine Schwierigkeiten. Bereits bei der ersten Vakuumdestillation gingen 92 % der Theorie — 125 g aus 106 g Benzaldehyd — unter 12 mm Druck bei 98—100° über (Ölbad 125°). Nach nochmaligem Trocknen mit frisch geglühtem Kaliumkarbonat unterwarfen wir den Alkohol einer zweiten Vakuumdestillation. Der bei 99° völlig konstant siedende Teil — 110 g — wurde zu den Veresterungen verwandt.

Die Veresterung.

Um das Äthyl-phenyl-chlor-methan und den unumgesetzten Alkohol von dem Ester zu trennen, wird das Gemisch einer Vakuumdestillation im Ölbad unterworfen. Man erhitzt das Ölbad langsam bis auf 180°. Bei etwa 80° (Ölbad 100—120°) destilliert das Chlorid[41]) über, zwischen 98—102° (Ölbad 140—150°) der Alkohol.

Der Ester ist in Alkohol sehr leicht löslich. Man läßt ihn daher aus etwa der zweifachen Menge absoluten Alkohols kristallisieren, wobei er im Laufe mehrerer Tage in orthoklasähnlichen, stark nach der c-Achse gestreckten Kristallen fast quantitativ herauskommt. Nach nochmaligem Umlösen in Alkohol ist der Ester rein. Er schmilzt bei 59—60°[42]).

Ist das Äthyl-phenyl-carbinol verunreinigt durch Benzylalkohol, der als Nebenprodukt bei der Darstellung des sekundären Alkohols nach Grignard entstehen kann, so kristallisiert neben dem Ester des sekundären Alkohols eine Molekülverbindung der Ester der beiden Alkohole aus. Die rhombischen Kristalle dieser Verbindung können durch Auslesen von den Kristallen des p-Nitrobenzoats des Äthyl-phenyl-carbinols getrennt werden. Nach viermaligem Umlösen ist der Schmelzpunkt der Molekülverbindung 61°.

Molekulargewichtsbestimmung der Molekülverbindung nach Rast: 0,0582 g Campher und 0,0062 g Substanz ergaben eine Depression von 15°. Daraus ergibt sich als M.-G. 284.

Verbrennung der Molekülverbindung.

0,1169 g Sbst.: 0,2843 g CO_2, 0,0511 g H_2O

0,1249 g Sbst.: 5,85 ccm trockener N (18°, 731 mm).

---

[40]) C. **1901,** II, 623.
[41]) J. Meisenheimer, A. **442,** 193 (1925).
[42]) l. c.

$C_{14}H_{11}O_4N$ } (542,2) Ber.: C 66,34 H 4,84 N 5,18
$C_{16}H_{15}O_4N$ } Ber. C 66,39 H 4,84 N 5,18

I. Am Rückflußkühler.

2,00 g Alkohol, 6,90 g Säurechlorid.

ccm Äther	Zeit	g Ester	% Ester
12	16 Std.	0,675	16
12	70 „	1,090	25,5
20	170 „	0,760	18
36	80 „	0,140	3,5
36	300 „	0,570	13,5

10 ccm CCl_4, 2,042 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid,

	16 Std.	2,76	64,5
	20 „	3,37	79

II. In Bomben.

2,042 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid, 15 ccm Äther.

Zeit	g Ester	% Ester	g Säure	% Säure	Vak.-Dest.
2 Std.	0,885	20	4,365	25,5	84°; 98°
3 „	1,035	24	4,265	29,5	84°; 98°
4 „	1,070	25	—	—	—
6 „	1,150	27	4,160	33,5	84—90°
10 „	0,982	23	4,265	29,5	86—88°
16 „	0,590	14	4,480	20,5	85°
38 „	0,275	6	—	—	84°
72 „	0,080	2	—	—	—
½ „	0,225	5	4,655	14	—

p-Nitrobenzoat des Diphenyl-carbinols.

$C_6H_5 . (C_6H_5) . CH . O_2C . C_6H_4 . NO_2$.

Der Alkohol.

Diphenyl-carbinol wurde nach Gattermann[43]) gewonnen.

Die Veresterung.

I. In Bomben.

2,763 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid, 15 ccm Äther.

Zeit	g Ester	g Säure	% Säure
1 Std.	—	4,730	11
12 „	—	4.750	10

[43]) Praxis des org. Chemikers, 20. Aufl., S. 307.

Es konnte kein Ester isoliert werden. Das nach der Vakuumdestillation zurückbleibende gelbe Öl, das wohl das Chlorid des Alkohols war, wurde nicht näher untersucht.

II. Am Rückflußkühler in Tetrachlorkohlenstoff.

Es ließen sich 3,340 g Ester gewinnen, der stark mit Benzhydroläther verunreinigt war. Nach dreimaligem Umlösen in absolutem Alkohol zeigte das Produkt noch immer einen völlig unscharfen Schmelzpunkt zwischen 90—100 °. Durch Lösen in 100 ccm Alkohol, sehr langsames Abkühlen und wochenlanges Stehen gelang es, neben den feinen, schwachgelben Nadeln des Esters den Benzhydroläther in groben, treppenförmig gebauten Kristallen zur Abscheidung zu bringen. Diese waren rein weiß und machten etwa 25 % des zum Umlösen verwandten Esters aus.

2,763 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid, 15 ccm CCl_4.

Zeit	g Ester	% Ester	g Säure	% Säure
16 Std.	2,500	50	3,550	58

Die Kristalle des Benzhydroläthers wurden viermal umgelöst. Ihr Schmelzpunkt war dann 109—110 °, wie in der Literatur angegeben [44]). Die Verbrennung ergab:

0,1013 g Sbst.: 0,3307 g CO_2, 0,0589 g H_2O

$C_{26}H_{22}O$ (350,2) Ber.: C 89,10 H 6,33

Gef.: C 89,03 H 6,51.

Nachdem die Kristalle des Benzhydroläthers mechanisch herausgelesen worden waren, wurde der Ester nochmals umgelöst, und er schmolz dann bei 129—131 °. Er war mit einem in Pyridin dargestellten Vergleichspräparat identisch.

III. In Pyridin.

5,5 g Benzhydrol werden mit 6 g Säurechlorid in 15 g Pyridin verestert. Der Brei wird auf dem Wasserbad solange auf 60 ° erwärmt, bis er flüssig geworden ist. Nach 24 Stunden trägt man den Brei in verdünnte Schwefelsäure ein. Die abgeschiedenen Kristalle werden abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser gewaschen, auf Ton abgepreßt und in absolutem Alkohol umgelöst. Der in schönen Nadeln kristallisierende Ester schmilzt bei 130 bis 132 °. Aus der Mutterlauge läßt sich noch eine geringe Menge Ester vom Schmelzpunkt 130—131 ° gewinnen. Die Ausbeute ist quantitativ. — Nach nochmaligem Umlösen schmilzt der reine Ester bei 131—132 °.

0,1227 g Sbst.: 4,8 ccm trockener N (19°; 743 mm)

$C_{20}H_{15}O_4N$ (333,1) Ber.: N 4,21

Gef.: N 4,47.

[44]) A. **184**, 176 (1877).

p-Nitrobenzoat des Vinyl-phenyl-carbinols.

$CH_2 = CH . (C_6H_5) . CH . O_2C . C_6H_4 . NO_2$.

Der Alkohol.

Vinyl-phenyl-carbinol ist von A. Klages[45]) dargestellt worden. Die Reindarstellung gelang leichter als beim Vinyl-äthyl-carbinol. Aus 28 g Arcolein wurden 20 g Alkohol vom Siedepunkt 98° bei 12 mm Druck erhalten. Indessen ist das Vinyl-phenyl-carbinol bisweilen unbeständig und zersetzt sich dann unter Wasserabspaltung.

Verschiedene unserer Präparate waren nach vierzehntägigem Stehen mit Tropfen durchsetzt. Ein Körnchen Chlorcalcium zerfloß darin schnell, während es in frisch getrocknetem und destilliertem Alkohol unverändert blieb. — Der Alkohol wurde erneut mit Kaliumkarbonat getrocknet und der Vakuumdestillation unterworfen. Nur der kleinste Teil ging zwischen 98—100° über, dann stieg das Thermometer fortlaufend langsam bis 160°. Der im Vakuumkolben verbliebene rotgelbe, klare Rückstand war nicht zum Sieden zu bringen. Als das Metallbad 320° hatte, traten weiße Dämpfe auf, die auf eine Zersetzung hindeuteten. Die Menge des Rückstandes betrug mindestens ein Zehntel des ursprünglich vorhanden gewesenen Alkohols. Durch fraktionierte Destillation des zwischen 100—160° übergegangenen Hauptanteils ließ sich der größte Teil des Vinyl-phenyl-carbinols in reinem Zustand wiedergewinnen.

Die Veresterung.

I. In Bomben.

Nach beendeter Umsetzung geht bei der Vakuumdestillation bei 108° (Ölbad 130°) ein konstant siedendes farbloses Öl über. Es bildet mit Brom in Chloroform ein Dibromid vom Schmelzpunkt 104—105°, das mit dem aus dem Chlorid des Zimtalkohols dargestellten Dibromid identisch ist. Im Vakuumkolben bleibt ein gelbbraunes Öl. Es ist in etwa 10 ccm heißem Alkohol löslich, fällt aber beim Erkalten wieder aus. Nach mehreren Tagen haben sich 0,10 g Kristalle gebildet. Es ist der Ester des Zimtalkohols, der wahrscheinlich aus dem p-Nitrobenzoat des Vinyl-phenyl-carbinols durch Umlagerung sekundär entstanden ist.

2,012 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid, 15 ccm Äther.

Zeit	g Ester	g Säure	% Säure
1½ Std.	—	4,660	14
5 „	—	4,640	15

[45]) B. **39**, 2553 (1906).

II. In Pyridin.

4,02 g Alkohol und 5,60 g Säurechlorid in 11 g Pyridin. Beim Stehen färbt sich die Lösung rotbraun. Nach dem Eingießen in Schwefelsäure wird das abgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird je zweimal mit verdünnter Schwefelsäure, Wasser und Sodalösung in der genannten Reihenfolge durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumkarbonat wird der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende, hellgelbe Öl ist schwer zur Kristallisation zu bringen. Nach dreimaligem Umlösen aus absolutem Alkohol ist der Ester rein. Er schmilzt bei 48° und kristallisiert in schönen — fast rein weißen — rhombischen Blättchen.

0,1149 g Sbst.: 5,2 ccm trockener N (23°; 743 mm).
$C_{16}H_{13}O_4N$ (283,1) Ber.: N 4,95
Gef.: N 5,10.

p-Nitrobenzoat des Äthyl-styryl-carbinols.

$C_6H_5 . CH = CH . (C_2H_5) . CH . O_2C . C_6H_4 . NO_2$.

Der Alkohol.

Äthyl-styryl-carbinol war nach den Angaben von A. Klages[46]) leicht in guter Ausbeute und großer Reinheit herzustellen. Der Alkohol siedete unter 12 mm Druck bei 139°.

Die Veresterungen.

I. In der Bombe.

Nach der üblichen Aufarbeitung der Veresterung und nach dem Abdampfen des Äthers befand sich im Vakuumkölbchen ein leichtflüssiges, gelbes Öl, das unter 12 mm Druck in der Hauptsache bei 118° (Ölbad 150°), dem Siedepunkt des Methyl-phenyl-butadiëns, überging und leicht gelb gefärbt war. Im Destillierkolben blieb etwas Öl zurück, das wahrscheinlich zum Teil der Ester des Äthyl-styryl-carbinols war. Wurde nämlich die Temperatur des Ölbades auf über 230° gebracht, so trat Zersetzung ein. Neben drei Tropfen dunkelbraunem Öl befanden sich dann im Kölbchen, vor allem an der Kapillare, geringe Mengen Kristalle, die sich als p-Nitrobenzoesäure erwiesen.

2,432 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid, 15 ccm Äther.

Zeit	g Ester	g Säure	% Säure
1 Std.	—	4,750	10
3 „	—	4,720	11

[46]) B. 39, 2591 (1906).

II. In Pyridin.

Die Aufarbeitung der Veresterung geschieht wie beim Vinyl-phenyl-carbinol. Der sehr langsam kristallisierende Ester kommt aus Alkohol in schönen Nadeln heraus, die leicht gelb gefärbt sind. Er schmilzt bei 53°.

Im Vakuum zersetzt sich der Ester bei einer Ölbadtemperatur von 210°. Zwischen 118—150° geht ein gelbes Öl über, das offenbar zum größten Teil aus Methyl-phenyl-butadiën besteht. Im Vakuumkolben bleibt p-Nitrobenzoesäure und wenig Öl.

0,1218 g Sbst.: 0,3097 g CO_2, 0,0618 g H_2O
0,1012 g Sbst.: 4,3 ccm trockener N (19°, 725 mm).
$C_{18}H_{17}O_4N$ (311,2) Ber.: C 69,40 H 5,51 N 4,50
Gef.: C 69,37 H 5,68 N 4,74.

p-Nitrobenzoat des Trimethyl-carbinols.

$(CH_3)_3 . C . O_2C . C_6H_4 . NO_2$.

Der Alkohol.

A. Butlerow[47]) und De Forcrand[48]) haben angegeben, wie dieser Alkohol — der von Kahlbaum bezogen wurde — zu trocknen ist. Der Siedepunkt des reinen tertiären Butylalkohols lag bei 83—84°.

Die Veresterung.

In Bomben.

Da der Tertiär-Butylalkohol bei Zimmertemperatur kristallinisch ist, in Berührung mit der Luft jedoch sofort Wasser aufnimmt und zusammenfließt, geschieht die Füllung der Bomben in folgender Weise.

Bei der Destillation des Alkohols über Natrium wird als Vorlage ein tariertes Maßkölbchen von 50 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen benutzt. Die Menge des überdestillierten Alkohols wird bestimmt und das Kölbchen darauf mit absolutem Äther bis zur Marke aufgefüllt. Es wird berechnet, wieviel ccm von dieser ätherischen Lösung in die Bombe zu pipettieren sind, um die gewünschte Menge Alkohol der Veresterung zu unterwerfen.

Die Bombe wird in der Weise gefüllt, daß man zuerst das p-Nitrobenzoylchlorid einbringt. Nachdem die ätherische Lösung des Alkohols pipettiert ist, werden soviel ccm Äther nachgegeben, daß die Anzahl ccm der ätherischen Lösung des Alkohols auf

[47]) A. **162**, 231 (1872).
[48]) C. r. **136**, 1034.

16 ccm ergänzt wird, wobei 1 ccm auf das Volumen des Tertiär-Butylalkohols gerechnet wird.

Die Aufarbeitung der Veresterung geschieht in der bekannten Weise. Nach der Vakuumdestillation, die im Wasserbad vorgenommen wird, befinden sich im Vakuumkölbchen geringe Mengen eines kristallinischen Körpers. Der in fast farblosen Blättchen kristallisierende Ester wird aus Alkohol dreimal umgelöst. Er schmilzt bei 116°.

0,1636 g Sbst.: 9,5 ccm trockener N (20°, 731 mm).
$C_{11}H_{13}O_4N$ (223,2) Ber.: N 6,28
Gef.: N 6,51.

1,112 g Alkohol, 5,565 g Säurechlorid, 15 ccm Äther.

Zeit	g Ester	% Ester	g Säure	% Säure
1 Std.	0,1800	5	—	—
3 „	0,161	4,5	4,793	8
6 „	0,1186	3,5	4,823	7

Festlegung des Ortes der Doppelbindung bei etlichen Alkoholen und ihren Chloriden durch Oxydation.

Darstellung des Chlorides vom Äthyl-styryl-carbinol.

In Äthyl-styryl-carbinol leitet man bei 0° mittels einer Kapillare trockenes Salzsäuregas ein. Dieses wird völlig absorbiert, wobei der Alkohol zunächst milchig trüb wird. Sobald sich das Wasser in Tropfen zu Boden setzt, gibt man Chlorcalcium zu. Das Einleiten von Salzsäure wird solange fortgesetzt, bis nichts mehr absorbiert wird und die Flüssigkeit wieder völlig klar geworden ist.

Das gelb gefärbte Chlorid ist sehr unbeständig. Beim Stehen im Exsikkator über Schwefelsäure und Natronkalk färbt es sich nach zwei bis drei Tagen dunkel, raucht an der Luft, schäumt beim Umgießen unter Abgabe von Salzsäure und wird zähflüssig. Ozonisiert man das zersetzte Produkt, so ist der kleinere Teil des zersetzten Ozonids wasserdampfflüchtig. Die Hauptmenge bleibt als zähe, beim Erkalten spröd werdende, gelb seidenglänzende Masse zurück.

Oxydative Spaltung des Chlorides vom Äthyl-styryl-carbinol.

16 g Äthyl-styryl-carbinol wurden wie oben in das Chlorid übergeführt. Dieses wurde mit Tetrachlorkohlenstoff versetzt, vom

Chlorcalcium abfiltriert und nochmals getrocknet. In die erneut filtrierte Lösung (200 ccm) leiteten wir die 1½fache, zur Bildung des Ozonids nötige Menge 3%igen Ozons bei 0° ein. Die Tetrachlorkohlenstofflösung wurde beim Ozonisieren farblos und gegen Ende schieden sich kleine Mengen eines flockigen Niederschlages ab. Das Ozonid wurde über Nacht durch Stehen mit Wasser zersetzt und das Gemisch am Rückflußkühler noch 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Darauf schüttelten wir fünfmal mit je 100 ccm 1 n. Sodalösung aus. Die Sodalösung wurde zweimal mit Äther gewaschen, mit Salzsäure angesäuert, dreimal ausgeäthert, der Äther mit Chlorcalcium getrocknet und verdampft. Es blieben 12,3 g Kristallbrei als Rückstand. Beim Abpressen einer Probe auf Ton erwies sich die eine Komponente als Benzoesäure.

11,5 g des Säuregemisches lösten wir in 100 ccm absolutem Alkohol, dann wurden 3 g Salzsäuregas eingeleitet und 14 Stunden am Rückflußkühler verestert. Das Reaktionsgemisch wurde in viel Wasser eingegossen, das rotbraune Öl mit Äther aufgenommen und zweimal mit 1 n. Sodalösung ausgeschüttelt. Die Sodalösung färbte sich gelbbraun. Die ätherische Lösung wurde mit Kaliumkarbonat getrocknet und der Äther abgedampft. Das zurückbleibende Öl unterwarfen wir der Vakuumdestillation, es gab unter 11 mm Druck 3 g Destillat zwischen 50—80°, 7 g Destillat zwischen 80—90°. Im Vakuumkolben blieben etwa 0,5 g eines dunkelbraunen Rückstandes.

Der zwischen 50—80° übergegangene Teil wurde dreimal im Vakuum fraktioniert. Es ließ sich ein unter 11 mm Druck bei 56—57° siedendes farbloses Öl isolieren. Verbrennung und Chlorbestimmung ergaben die für den Äthylester der Chlorbuttersäure stimmenden Werte.

0,2369 g Sbst.: 0,4120 g CO_2; 0,1542 g H_2O
0,2210 g Sbst.: 0,2088 g AgCl (nach Carius).
$C_6H_{11}O_2Cl$ (150,6) Ber.: C 47,83 H 7,36 Cl 23,55
Gef.: C 47,44 H 7,28 Cl 23,37

Oxydative Spaltung des Äthyl-styryl-carbinols.

I. Nachweis von Glyoxal.

2 g Äthyl-styryl-carbinol wurden in 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Bei 0° leiteten wir 25 l 3%iges Ozon hindurch. Gegen Ende des Durchleitens bildete sich an den Wandungen des Gefäßes etwas wasserhelles, sehr zähes Öl, das sich aber leicht in Alkohol löste. Das Ozonid wurde mit 600 ccm Alkohol, der 60 ccm konzentrierte Salzsäure und 6 g 2,4-Dinitro-phenyl-hydrazin enthielt, am Kühler eine Stunde zum Sieden erhitzt. Es bildete sich

bald ein ziegelroter Niederschlag, den wir heiß absaugten. Das rote Pulver wurde viermal mit je 100 ccm Eisessig je 20 Minuten ausgekocht. Es blieben 0,5 g Rückstand, der allein aus Pyridin umlösbar war, und der sich als das Osazon des Glyoxals erwies. Es kam aus Pyridin in sehr kleinen, dünnen Blättchen heraus, die offenbar Kristallpyridin enthielten. Sie waren zunächst braungelb, unter dem Mikroskop klar durchsichtig und dunkelgelb. Beim Liegen an der Luft verwitterten die Kriställchen in wenigen Stunden. Bei starker Vergrößerung sah man, daß ihre Oberfläche jetzt aufgerauht war; die Farbe war rot geworden, und es war völlige Undurchsichtigkeit eingetreten. — Beim Waschen der Kristalle mit Alkohol oder Äther — oder beim Erhitzen — traten die geschilderten Erscheinungen sofort auf. — Wurden die Kristalle sofort nach dem Absaugen des Pyridins in Glasröhrchen eingeschmolzen, so blieben sie unverändert.

Als Vergleichspräparat stellten wir das Osazon aus Glyoxal-Natrium-bisulfit dar. — 1 g der Bisulfitverbindung wurde mit 2 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 200 ccm (20 ccm konzentrierte Salzsäure) Alkohol zwei Stunden zum Sieden erhitzt. Die verfilzten Nadeln wurden zweimal in Pyridin umgelöst. Die erhaltenen Kristallblättchen zeigten die gleichen — oben beschriebenen — Eigenschaften. Auch unter dem Polarisationsmikroskop verhielten sich beide Präparate identisch. Sie zeigten häufig eine speerkiesartige Verzwilligung und besaßen gleiche Winkel, gleiche Auslöschungsschiefe und gleiche Zwillingsebene.

Das Osazon des Glyoxals schmilzt bei 300° noch nicht.

Verbrennungen ergaben infolge des Gehaltes an Kristallpyridin zu viel Kohlenstoff, Wasserstoff und zu wenig Stickstoff, sofern man die Kristalle nicht zwei Stunden mit viel absolutem Alkohol ausgekocht hatte.

0,1794 g Sbst.: 0,2633 g CO_2; 0,0422 g H_2O
0,1546 g Sbst.: 36,6 ccm trockener N (20°; 743 mm).
$C_{14}H_{10}O_8N_8$ (418,1) Ber.: C 40,19 H 2,41 N 26,80
Gef.: C 40,03 H 2,63 N 26,96.

II. Nachweis der Ameisensäure.

1. In eine Lösung von 6 g Äthyl-styryl-carbinol in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurde bei 0° die doppelte zur Bildung des Ozonids erforderliche Menge 6%iges Ozon eingeleitet. An den Wandungen des Einleitungsgefäßes bildete sich wieder eine gelatinöse Masse, die beim Durchschütteln mit 40 g Eiswasser bald verschwand. Am anderen Morgen trennten wir die wässerige Schicht vom Tetrachlorkohlenstoff und schüttelten sie noch einmal mit wenig Äther. In einem Extraktionsapparat wurde sie darauf

24 Stunden mit Äther extrahiert. Der Äther wurde mit Natriumsulfat getrocknet und vorsichtig abdestilliert. Bei dem Versuch, den Rückstand zu destillieren, stieg das Thermometer langsam bis auf 106°. Bei dieser Temperatur gingen dann 0,3 g einer leicht beweglichen, stechend riechenden, wasserhellen Flüssigkeit über. Der Siedepunkt ließ ein Gemisch von Ameisensäure und Wasser vermuten [49]).

Im Destillationskölbchen blieben wenige Tropfen eines zähen, braungelben Rückstandes von schwach stechendem Geruch, die auch im Vakuum bei 140° Ölbadtemperatur nicht destillierten.

Einige Tropfen des Destillates, mit Natriumkarbonat neutralisiert und mit Salpetersäure eben wieder angesäuert, gaben mit einer Silbernitratlösung einen weißen Brei, der sich bald dunkel färbte. Beim Erwärmen trat starke Gasentwicklung auf, und es blieb molekulares Silber zurück.

Quecksilberchlorid wurde zu Merkurochlorid reduziert. Auch der Vorlauf, der wohl in der Hauptsache aus Äther bestand, gab diese Reaktion.

2. 6 g Äthyl-styryl-carbinol führten wir in das Ozonid über. Dieses zersetzten wir über Nacht mit 50 ccm Wasser und erhitzten das Gemisch am Kühler noch ½ Stunde zum Sieden. Nach dem Erkalten wurde der Tetrachlorkohlenstoff von der wässerigen Schicht getrennt und die wasserlösliche Säure mit Lauge titriert. Es wurden 34 ccm 1 n. Lauge gebraucht, während man 37 ccm benötigt hätte, wenn auf 1 Mol Alkohol 1 Mol wasserlösliche Säure gebildet worden wäre und diese sich quantitativ im Wasser befunden hätte. In der neutralen Lösung bestimmten wir die Ameisensäure durch Reduktion von Quecksilberchlorid nach der Vorschrift von H. Franzen und F. Egger [50]). Es wurden 79 % der titrierten Säure als Ameisensäure gefunden unter der Annahme, daß keine anderen reduzierenden wasserlöslichen Stoffe, z. B. Formaldehyd, zugegen waren.

3. 1 g Äthyl-styryl-carbinol wurde ozonisiert und mit Wasser 1 Stunde am Rückflußkühler gespalten. Darauf wurden durch den Kühler 50 ccm einer nach der Vorschrift von Franzen [51]) hergestellten Lösung von Quecksilberchlorid zugegeben und weitere acht Stunden zum Sieden erhitzt. Aus dem entstandenen Merkurochlorid, das noch mit Äther gewaschen wurde, um alle organischen Substanzen zu entfernen, berechneten sich auf 1 Mol Alkohol 0,95 bis 0,96 Mol Ameisensäure.

---

[49]) A. **125**, 320 (1863).
[50]) I. pr. **83**, 323 (1911).
[51]) l. c.

III. Nachweis von Kohlensäure, Benzaldehyd, bzw. Benzoesäure — und Propionsäure.

A. Bestimmung der bei der Spaltung des Ozonids entstehenden Kohlensäure.

10,2 g Äthyl-styryl-carbinol in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff wurden mit 5%igem Ozon bei 0° in das Ozonid übergeführt. Um das gelöste Ozon zu verdrängen, leiteten wir — nach Beendigung des Ozonisierens — fünf Minuten trocknen Sauerstoff durch die Lösung.

Den Inhalt der Waschflasche spülten wir mit Tetrachlorkohlenstoff quantitativ in einen Rundkolben. Auf diesen wurde ein Rückflußkühler aufgesetzt, der mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde. Durch die eine Bohrung führte ein Glasrohr bis auf den Boden des Rundkolbens. Nachdem durch dieses Glasrohr 50 ccm Wasser eingesogen waren, wurde kohlensäurefreie Luft durch die Apparatur gesaugt und währenddessen der Kolbeninhalt 1½ Stunden zum Sieden erhitzt. Die abgesaugte Luft passierte

1. eine leere, auf —18° gekühlte Waschflasche, in der sich etwa 5 g Flüssigkeit sammelten;
2. zwei Flaschen mit je 100 ccm 1 n. Lauge.

Die Titrationen, zu denen je 20 ccm herauspipettiert wurden, ergaben, auf die Gesamtmenge umgerechnet:

a) In der ersten Flasche mit Lauge:
   1. Bei der Titration mit Methylorange einen Verbrauch von 1,75 ccm 1 n. Lauge. Es muß also etwas Säure bis in diese Flasche destilliert sein.
   2. Bei der Titration der Kohlensäure nach den Methoden [52]) von Cl. Winkler und R. B. Warder einen Verbrauch von 11,5 ccm 1 n. Lauge
b) Daß in der zweiten Waschflasche noch 0,5 ccm 1 n. Lauge von Kohlensäure in Karbonat übergeführt worden waren.

Auf 1 Mol Äthyl-styryl-carbinol waren demnach 0,096 Mol Kohlensäure nachzuweisen.

B. Titration der insgesamt entstehenden Säuremenge und Nachweis des Benzaldehyds.

Der Kolbeninhalt wurde nunmehr in einen Scheidetrichter geleert und der Rundkolben mit Äther nachgespült. Die überstehende wässerige Schicht wurde mit 1 n. Natronlauge titriert. Es zeigte sich, daß das Phenolphtaleïn gern in das organische Lösungsmit-

---

[52]) Treadwell, Analyt. Chemie II, 10. Aufl. 1922, S. 487, 488.

tel geht, sobald man durchschüttelt. Erst ein erneut zugesetzter Tropfen des Indikators bewirkte Rotfärbung der wässerigen Schicht bei Zugabe von Lauge. Zur Titration wurden 126,5 ccm 1 n. Lauge verwandt. Wären aus 1 Mol Alkohol genau 2 Mol Säure entstanden, so hätte die Titration 125,9 ccm 1n. Lauge erfordert.

Nach Beendigung der Titration verdünnten wir mit soviel Äther, daß die äther. Schicht spezifisch leichter als die wässerige wurde. Diese wurde abgelassen und die ätherische Lösung noch zweimal mit wenig Wasser ausgeschüttelt und mit Calciumchlorid getrocknet. Mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin erhielten wir in dem vierten Teil der Lösung 0,916 g Hydrazon vom Schmelzpunkt 221° [53]). Die Mischprobe mit dem Hydrazon des Benzaldehyds (F. P. 234°) schmolz bei 226°. Auf 1 Mol angewandten Alkohol wurden 0,204 Mol Benzaldehyd gefunden.

C. Titration und Zerstörung der entstandenen Ameisensäure; Bestimmung der Benzoesäure.

Die wässerige Lösung wurde mit 10 ccm einer normalen Sodalösung versetzt. Bei 70° wurde mit einer 1n. Kaliumpermanganatlösung titriert, bis die überstehende Flüssigkeit rot gefärbt war. Dafür waren 242 ccm $KMnO_4$-Lösung nötig. Doch erst als 247 ccm zugesetzt waren, blieb die Rotfärbung mehrere Minuten bestehen. Aus dem Verbrauch an Kaliumpermanganat ergibt sich, daß entweder auf jedes Mol Alkohol mehr als 1 Mol Ameisensäure entsteht, oder daß ein Teil der mit Kaliumpermanganat „titrierten Ameisensäure" noch als Formaldehyd vorgelegen hat, oder daß andere wasserlösliche, reduzierende Substanzen zugegen gewesen sein müssen. Wäre auf 1 Mol Alkohol 1 Mol Ameisensäure entstanden, so hätten 210 ccm 1 n. Kaliumpermanganatlösung verbraucht werden müssen.

Nach beendeter Titration erhitzten wir zum Sieden, um die Filtrierbarkeit zu begünstigen, Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad eingeengt, und dann wurde mit Phosphorsäure stark angesäuert. Nach mehreren Stunden wurde die Benzoesäure abgesaugt. Wir fanden 4,151 g, 54 % der theoretisch möglichen Menge. Von dem Spaltstück — Benzaldehyd, bzw. Benzoesäure — ließen sich also 75 % nachweisen.

D. Nachweis der Propionsäure, bzw. Essigsäure.

Das Filtrat (300 ccm) wurde im Ölbad der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei wir die Temperatur des Ölbades bis auf 180° steigerten. Die ersten 600 ccm Destillat verbrauchten 39 ccm

[53]) Ein höherer Schmelzpunkt ist durch Umlösen nur bei sehr viel Material zu erreichen, da alle Hydrazone fast gleich schwer löslich sind.

1 n. Lauge, die nächsten 300 ccm nur noch 1,5 ccm Lauge zur Neutralisation. Nachdem noch 3 ccm Lauge im Überschuß zugegeben waren, wurde das Destillat fast zur Trockene abgedampft. Der Rückstand wurde mit Schwefelsäure angesäuert und die saure Lösung im Extraktionsapparat 15 Stunden mit Äther extrahiert. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat destillierten wir den Äther bei einer Wasserbadtemperatur von 55° ab. Der Rückstand wurde destilliert; bei 80—125° gingen 0,4 g Vorlauf (I) über. Der Rest wurde im Vakuum bei 11 mm Druck destilliert. Das Thermometer stieg sehr schnell auf 64° und blieb dann konstant. Es wurden 0,55 g einer wasserhellen Flüssigkeit (II) erhalten. Bei weiterem Erhitzen stieg das Thermometer im Vakuum bis 120°. Wir erhielten noch zwei Tropfen sehr zähes Öl, das sauer reagierte und keine Aldehydreaktion gab. Im Vakuumkölbchen blieb ein kaum nennenswerter schwarzbrauner Rückstand.

Vorlauf (I) und Destillat (II) wurden mit Ammoniak neutralisiert und mit einer 2n. Silbernitratlösung je zu etwa drei gleichen Teilen fraktioniert gefällt. Da bei langsamem Zutropfen von Silbernitrat zu einem Gemisch organischer Säuren zuerst die Säuren mit dem höheren Molekulargewicht als Silbersalze gefällt werden, hätte sich etwa vorhandene Essigsäure in der Endfraktion des bei 80—125° siedenden Vorlaufs (I) finden müssen. Diese wurde aus wenig heißem Wasser umgelöst, und eine Silberbestimmung ergab:

0,1032 g Sbst.:	0,0622 g Ag
$CH_3 . COOAg$ (166,9)	Ber.: Ag 64,64
$C_2H_5 . COOAg$ (180,9)	Ber.: Ag 59,64
	Gef.: Ag 60,27.

Von dem bei 64° erhaltenen Destillat (II) wurde die Mittelfraktion umgelöst.

0,1243 g Sbst.:	0,0743 g Ag
$C_2H_5 . COOAg$ (180,9)	Ber.: Ag 59,64
	Gef.: Ag 59,78.

Bestimmung des Ortes der Doppelbindung bei dem Chlorid aus Vinyl-phenyl-carbinol.

10 g des farblosen Chlorids, das in der beim Äthyl-styryl-carbinol angegebenen Weise unter guter Kühlung dargestellt worden war, wurden in 150 ccm Tetrachlorkohlenstoff in das Ozonid übergeführt. Es schied sich etwa 1 g einer zähen, leicht gelben Masse ab. Das Ozonid wurde durch vierstündiges Erhitzen mit 200 ccm Wasser am Rückflußkühler zersetzt. Die völlig klaren Lösungen wurden im Scheidetrichter voneinander getrennt.

I. Bestimmung der Chloressigsäure.

Nachdem die wässerige Lösung nochmals mit 50 ccm Äther ausgeschüttelt worden war, wurde sie mit Bariumhydroxyd und Phenolphtaleïn als Indikator titriert. Es wurden 88 ccm einer 1/4n. Barytlösung benötigt. Dies entspricht 30 % der theoretisch möglichen Ausbeute an Chloressigsäure.

II. Bestimmung der Benzoesäure.

Die Tetrachlorkohlenstofflösung einschließlich des zum Ausschütteln benutzten Äthers wurde mit 100 ccm Wasser versetzt und mit Natronlauge titriert. In der Annahme, daß nur Benzoesäure vorhanden war, wurden so 34 % Benzoesäure gefunden. — Beim Ansäuern der vorher noch einmal mit etwas Äther ausgeschüttelten wässerigen Lösung fiel Benzoesäure aus, wie der Schmelzpunkt und die Mischprobe ergaben.

III. Bestimmung der Aldehyde.

Die Tetrachlorkohlenstofflösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und mit Äther auf 250 ccm aufgefüllt.

5 ccm dieser Lösung gaben mit 0,5 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin in 50 ccm Alkohol, der 5 ccm konz. Salzsäure enthielt, nach dem Abdestillieren von 15 ccm Flüssigkeit und nach dem Erkalten 0,0815 g Hydrazon vom Schmelzpunkt 231 °. Die Mischprobe mit dem Hydrazon des Benzaldehyds (F. P. 234 °) schmolz bei 233 °. Aus dem Filtrat ließen sich beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure [54]) 0,136 g eines Gemischs von Hydrazonen vom Schmelzpunkt 135—141 ° gewinnen. Angenommen, daß Benzaldehyd und Chloracetaldehyd zu gleichen Teilen entstanden waren, ergaben sich für jeden Aldehyd 30 % der theoretisch möglichen Ausbeute.

Um das Hydrazon des Chloracetaldehyds rein zu isolieren, wurde der Tetrachlorkohlenstoff im siedenden Wasserbad abdestilliert, wobei gegen Ende der Destillation der Druck auf 200 mm erniedrigt wurde. Auf diese Weise gelang es, den Chloracetaldehyd fast frei von Benzaldehyd im Destillat anzureichern. Dieses wurde dann mit 2,4-Dinitro-phenylhydrazin am absteigenden Kühler zum Sieden erhitzt, bis aller Tetrachlorkohlenstoff abdestilliert war. Versetzte man die zurückbleibende alkoholische Lösung mit verdünnter Salzsäure, so fiel ein leuchtend gelber Niederschlag in feinen Nädelchen aus. Sein Schmelzpunkt war 146—148 °. Durch mehrmaliges Umlösen in Alkohol und Verwerfen des zuerst aus-

[54]) Es empfiehlt sich, an Stelle von Wasser verdünnte Salzsäure anzuwenden, um die Hydrolyse von nicht umgesetztem salzsaurem 2,4-Dinitro-phenylhydrazin zu vermeiden.

fallenden Niederschlages wurde schließlich ein Präparat vom Schmelzpunkt 155° erhalten. Eine Mischprobe mit einem aus Chloracetal dargestellten Vergleichspräparat (F. P. 158°) schmolz bei 157°. Die völlige Trennung des viel schwerer löslichen Hydrazons des Benzaldehyds vom Hydrazon des Chloracetaldehyds ist offenbar kaum durchführbar.

0,1187 g Sbst.: 22,6 ccm trockener N (20°, 743 mm).
$C_8H_7O_4N_4Cl$ (258,6) Ber.: N 21,67
Gef.: N 21,69.

Oxydative Spaltung des Chlorides aus Äthyl-vinyl-carbinol.

1 g Alkohol wurde bei Zimmertemperatur in das Chlorid übergeführt. Dieses wurde in 50 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und ozonisiert. Das Ozonid ließen wir mit 25 ccm Wasser über Nacht stehen und erhitzten dann eine Stunde am Kühler zum Sieden. Den Tetrachlorkohlenstoff trennten wir im Scheidetrichter von der wässerigen Schicht und gaben ihn zu 180 ccm Alkohol, in dem 1 g 2,4-Dinitro-phenylhydrazin gelöst war, und dem 20 ccm konz. Salzsäure zugesetzt waren. Am absteigenden Kühler wurden etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestilliert, um den Tetrachlorkohlenstoff möglichst zu entfernen. Der Rückstand wurde mit Eis gekühlt und der ausfallende Niederschlag von der alkoholischen Mutterlauge (I) getrennt. Wir lösten ihn in Eisessig, woraus beim Verdünnen mit wenig Wasser ein ziegelroter Niederschlag fiel, der bei 210—230° schmolz.

Nachdem dieser Niederschlag, wahrscheinlich das Hydrazon des Chlorbutyraldehyds, abgesaugt worden war, verdünnten wir den Eisessig und das alkoholische Filtrat (I) mit viel Wasser, wobei die Hauptmenge der gebildeten Hydrazone als hellgelber Niederschlag vom Schmelzpunkt 120—129° ausfiel. Durch Lösen in Alkohol und fraktioniertes Fällen mit Wasser gelang es, einen Niederschlag zu isolieren, der zwischen 133—139° schmolz. Er gab mit dem Hydrazon des Propionaldehyds eine Depression, während eine Mischprobe mit dem Hydrazon des Chloracetaldehyds (F. P. 158°) zwischen 137—149° schmolz. Dieses Verhalten spricht dafür, daß die bei 133—139° schmelzende Substanz das Hydrazon des Chloracetaldehyds gewesen ist, das mit dem Hydrazon des Propionaldehyds stark verunreinigt war.

Lebens- und Bildungsgang.

Ich, Willi Hermann Richard Schmidt, wurde am 27. Dezember 1898 in Liegnitz geboren als Sohn des Klempnermeisters Hermann Schmidt und seiner Frau Bertha, geb. Geilke. Ich besuchte die Städtische Wilhelms-Oberrealschule zu Liegnitz und bestand dort im November 1916 die Notreifeprüfung. Vom 1. Dezember 1916 bis zum Sommer 1919 stand ich im Heeresdienst. Im April 1918 erhielt ich in Flandern eine schwere Verwundung, die den Beginn meines Studiums verzögerte und mich in den ersten Semestern noch sehr stark behinderte. Im Herbst 1919 ließ ich mich bei der philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität in Breslau als Student der Naturwissenschaften immatrikulieren. Seit dem Sommersemester 1921 studierte ich an der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen Chemie. Im Februar 1924 bestand ich mein erstes, im Mai 1925 das zweite Verbandsexamen. Bis April 1927 befaßte ich mich dann mit vorliegender Arbeit, die ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr. J. Meisenheimer im organischen Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität Tübingen ausführte.